IV 516182

I. GH. TĂNASE G. L. RADU
IULIA GABRIELA DAVID

STANDARDIZAREA, ASIGURAREA CALITĂȚII ȘI ACREDITAREA LABORATOARELOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota N 516182
Inventar C1999901760

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. GH. TĂNASE G. L. RADU
IULIA GABRIELA DAVID

STANDARDIZAREA, ASIGURAREA CALITĂȚII ȘI ACREDITAREA LABORATOARELOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. VALERICĂ DUMITRESCU
Prof. dr. CONSTANTIN PĂTROESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA IV 516182

B.C.U. Bucureşti
C199901760

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon/Fax 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 287 - 5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

Capitolul 1 - ASPECTE GENERALE PRIVIND STANDARDIZAREA 1

1.1. Definiţii 1

1.2. O scurtă privire generală asupra standardizării 8

1.3. Aspecte privind metrologia şi dezvoltarea ei 9

1.4. Măsurarea. Sisteme naţionale de măsurare. 14

1.5. Cantităţi, unităţi de măsură şi etaloane 17

1.6. Caracteristici importante ale procesului analitic de măsurare 18

1.7. Abordarea sistemelor de măsurare a componentelor 25

1.7.1. Ierarhia metodă de măsurare material de referinţă 25

1.7.2. Utilizarea doar a preciziei 25

1.7.3. Necesitatea asigurării calităţii măsurărilor 27

1.7.4. Rolul organizaţiilor publice şi a sectorului privat 28

1.8. Unităţi de măsură şi sisteme de unităţi 32

1.8.1. Generalităţi 32

1.8.2. Sistemul Internaţional de unităţi (SI) 35

A - Unităţi de măsură SI fundamentale 36

B - Unităţi de măsură SI derivate 41

C - Unităţi de măsură SI suplimentare 44

D - Multiplii şi submultiplii zecimali ai unităţilor de măsură SI 44

1.8.3. Unităţi de măsură care nu fac parte din Sistemul Internaţional 45

A - Unităţi de măsură folosite împreună cu SI 45

B - Unităţi de măsură admise temporar 46

C - Unităţi de măsură CGS 47

D- Alte unităţi de măsură 48

1.8.4 Formula dimensională 49

1.8.5. Standarde de stat ale României privind unităţile de măsură legale şi conversia valorilor numerice dintr-un sistem de unităţi în altul 51

1.9. Organizaţii internaţionale de standarde 52

1.10. Organizaţii regionale şi alte organizaţii de standarde 56

1.11. Standardizarea în România 58

1.12. Scopurile, principiile, prepararea, evaluarea şi lansarea standardelor 64

1.12.1 Generalităţi 64

1.12.2 Scopurile standardizării 65

1.12.3 Principiile standardizării 68

1.12.4 Nivelurile, subiectele, domeniile şi aspectele standardizării 69

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.12.5. Prepararea standardelor 71
1.12.6. Evaluarea şi lansarea standardelor 73
Capitolul 2 - STANDARDIZAREA ÎN CHIMIA ANALITICĂ 85
2.1. Note istorice referitoare la dezvoltarea chimiei analitice 85
2.2. Importanţa metrologiei în chimia analitică 91
2.3. Rolul noilor descoperiri şi existenţa unor lipsuri în dezvoltarea chimiei analitice 92
2.4. Influenţa Uniunii Internaţionale de Chimie Analitică Pură şi Aplicată (IUPAAC) 94
2.5 Utilizarea metodelor analitice standardizate 95
2.5.1. Despre începuturi 95
2.5.2. Progrese în activitatea de standardizare a metodelor analitice şi studiile de colaborare interlaboratoare 105
2.5.3. Protecţia mediului şi chimia analitică 110
2.6. Metode de standardizare 113
2.6.1. Nomenclatură, terminologie, glosare,ghiduri şi standardizarea lor 113
2.6.2. Cerinţe pentru standardizarea analizei chimice 141
2.6.2.1. Standardizarea materialelor 141
2.6.2.2. Selectarea metodelor de testare 143
2.6.2.3. Metode analitice disponibile 144
2.6.2.4. Metode primare de măsurare în analiza chimică 146
2.6.3. Standardizarea, sampling-ul şi asigurarea calităţii 154
2.6.3.1. Calitatea probei 155
2.6.3.2. Consideraţii referitoare la siguranţa sampling-ului 156
2.6.3.3. Conservarea şi etichetarea produselor 157
2.6.3.4. Proba, sampling-ul şi planul de sampling 157
2.6.3.5. Costurile sampling-ului 162
2.6.3.6. Începerea sampling-ului cu analiza preliminară 162
2.6.3.7. Informaţii despre sampling 163
2.6.4. Standardizarea şi semnificaţia calculului statistic în asigurarea calităţii în chimia analitică 163
2.6.4.1. Generalităţi 163
2.6.4.2. Tipuri de erori asociate măsurărilor analitice 164
2.6.4.3. Distribuţii de frecvenţă a valorilor măsurate 167
2.6.4.4. Propagarea erorilor 169
2.6.4.5. Selecţia şi estimaţia 169
2.6.4.6. Intervale de încredere şi domenii de incertitudine 170
2.6.4.7. Teste de semnificaţie 173
2.6.4.8. Teste pentru serii de măsurare 174
Capitolul 3 - ASIGURAREA CALITATII IN CHIMIA ANALITICA 176
3.1. Aspecte generale referitoare la calitate şi asigurarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1. Aspecte generale referitoare la calitate şi asigurarea calităţii 176
3.2. Managementul calităţii şi politica calităţii. Managementul calităţii totale. 179
3.3. Costurile calităţii 185
3.4. Planificarea calităţii, controlul calităţii, inspectarea calităţii 186
3.5. Semnificaţia asigurării calităţii pentru şi în chimia analitică 186
3.6. Competenţa laboratoarelor de testare. Manualul calităţii 189
3.7. Calificarea personalului şi a echipamentului de laborator 194
3.8. Măsuri pentru asigurarea calităţii în practica analitică 196
3.8.1. Verificarea echipamentului de măsură şi testare 196
3.8.2. Controlul testării şi instrucţiuni de testare 197
3.9. Măsuri analitice pentru asigurarea calităţii 198
3.9.1. Analize de control 198
3.9.2. Utilizarea materialelor de referinţă 199
3.9.3. Studii interlaboratoare 200
3.9.4. Bilanţuri interne ale calităţii 201
3.10. Productivitatea procesului şi productivitatea maşinii
3.11. Certificarea sistemelor de management al calităţii şi acreditarea laboratoarelor analitice
3.12. Asigurarea calităţii din punct de vedere statistic 205
3.12.1. Criterii statistice de calitate 205
3.12.2. Testarea calităţii 207
3.12.3. Analiza secvenţială 207
3.12.4. Diagramele controlului calităţii 209
3.12.5. Calibrarea şi proceduri de calibrare în chimia analitică 214
3.12.6. Fitarea (ajustarea) liniară 216
3.12.7. Limita de decizie şi limita de detecţie 219
3.12.8. Validarea procedurilor de calibrare 221
3.13 Validarea şi asigurarea calităţii măsurărilor chimice 224
3.13.1. Aspecte generale 224
3.13.2. Definiţii ale validării 227
3.13.3. Scopul şi succesiunea validării. Validarea metodei analitice. 229
3.13.4. Tehnica specială a validării metodei 234
3.13.4.1. Precizia şi exactitatea 234
3.13.4.2. Calibrarea 234
3.13.4.3. Studii de regăsire 236
3. 13.4.4. Compararea metodelor 238
3.13.4.5. Rezistenţa 240
3.13.5. Validarea echipamentului analitic 245
3.13.5.1. Testarea echipamentelor noi 245
3.13.5.2. Echipament pentru HPLC 245
3.13.5.3. Echipamentul pentru electroforeza capilară 246
3.13.5.4. Echipamentul pentru spectrometria UV-VIS 247

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.13.3.5. Echipamentul pentru spectrometria de absorbție atomică 248
3.13.6. Validarea instrumentelor computerizate 250
3.13.6.1. Statutul actual al validării instrumentului 251
3.13.6.2. Declarațiile producătorilor asupra validării instrumentelor 251
3.13.6.3. Calibrarea și trasabilitatea 252
3.13.6.4. Sindromul "cutiei negre" 253
3.13.6.5. Responsabilitatea pentru validarea instrumentului 255
3.13.7. Validarea soft-ului și sistemelor de calcul 256
3.13.7.1. Ciclul de viață al produsului de soft 257
a. Etapele de propuneri ?i invesitigaþii 257
b. Etapa de proiectare 259
c. Etapa de implementare 260
d. Testarea 260
e. Trecerea la producție și instalare 263
3.13.7.2. Planul de validare a sistemului de calcul 263
3.13.8. Validarea furnizorului de instrumentație analitică computerizată 266
3.13.8.1. Validarea furnizorilor de soft și de sisteme standardizate de calcul 266
3.13.8.2. Validarea furnizorilor de soft și de sisteme nestandardizate de calcul 268
3.13.9. Validarea în practica analitică 271
3.13.9.1. Validarea practicii analitice într-un laborator de control al calității în industria farmaceutică japoneză 271
3.13.9.2. Exemplu tipic de validare analitică în laboratoarele de control al calității-metoda validării unui sistem de analiză robotizat, pentru capsule de 1 mg ketotifen și hidrocarbură de tizanidină, tablete de 1 mg . 275
3.13.9.3. Avantaje și dezavantaje ale validării practicii analitice în laboratoarele de analiză și control 276
3.14. Materiale de referință și materiale de referință certificate în asigurarea calității 277
3.14.1. Materiale de referință 277
3.14.2. Cerințe pentru prepararea materialelor de referință și a materialelor de referință certificate 279
3.14.2.1. Selectarea 279
3.14.2.2. Prepararea 280
3.14.2.3. Omogenitatea 281
3.14.2.4. Stabilitatea 281
3.14.3. Modalități de obținere a valorilor de referință și a valorilor de referință certificate 282
3.14.4. Utilizarea materialelor de referință și a materialelor de referință certificate în analiza chimică 283
3.14.4.1.Rolul materialelor de referință și utilizarea lor 283
A-Utilizarea materialelor de referință în schemele de control statistic. 283
B-Utilizarea materialelor de referință în intercomparații 285

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.14.4.2. Rolul materialelor de referinţă certificate 287
A-Calibrarea 287
B-Obţinerea exactităţii 287
C-Alte utilizări ale materialelor de referinţă certificate 288
3.14.5. Furnizori de materiale de referinţă 288
3.14.6. Materiale de referinţă certificate pentru analiza mediului 288
3.14.7. Materiale de referinţă certificate pentru analizele clinice 289
3.14.8. Materiale de referinţă certificate pentru analiza alimentelor 289
3.14.9. COMAR-Baza internaţională de date pentru materiale de referinţă certificate 290
***Capitolul 4* - ACREDITAREA LABORATOARELOR ANALITICE** 300
4.1. Aspecte generale 300
4.2. Definiţii. Obiectivele acreditării şi certificării 301
4.3. Pregătirea, organizarea şi realizarea acreditării 302
4.3.1. Standardele generale pentru certificare şi acreditare 303
4.3.2. Recomandări speciale pentru certificarea şi acreditarea laboratoarelor chimice 304
4.3.2.1. Buna Practică de Laborator (GLP) 304
4.3.2.2. Linia directoare WELAC/EURACHEM intitulată "Acreditarea laboratoarelor chimice" 309
4.3.2.3. Documentul CITAC 310
4.3.2.4. Alte documente 311
4.3.3. Organizarea acreditării 311
4.3.4. Aprecierea acreditării 312
4.3.5. Etapele acreditării laboratoarelor 314
4.3.6. Decizia de acreditare 315
4.4. Scopul acreditării 316
4.5. Competenţa acreditării 318
4.5.1. Competenţa pentru organismele de acreditare 318
4.5.2. Testarea competenţei 318
4.6. Situaţia acreditării pe plan mondial 323
4.6.1. Acreditarea laboratoarelor în ţările Uniunii Europene 323
4.6.1.1. Acreditarea laboratoarelor în Austria 323
4.6.1.2. Acreditarea laboratoarelor în Danemarca 324
4.6.1.3. Acreditarea laboratoarelor în Elveţia 325
4.6.1.4. Acreditarea laboratoarelor în Finlanda 329
4.1.6.5. Acreditarea laboratoarelor în Germania 330
4.6.1.6. Acreditarea laboratoarelor în Italia 337
4.6.1.7. Acreditarea laboratoarelor în Irlanda 341
4.6.1.8. Acreditarea laboratoarelor în Marea Britanie 343
4.6.1.9. Acreditatrea laboratoarelor în Norvegia 346
4.6.1.10. Acreditarea laboratoarelor în Olanda 349

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.6.1.11. Acreditarea laboratoarelor în Polonia 350
4.6.1.12. Acreditarea laboratoarelor în Rusia 352
4.6.1.13. Acreditarea laboratoarelor în Suedia 354
4.6.2. Acreditarea laboratoarelor în țări care nu aparțin Uniunii Europene 356
4.6.2.1. Acreditarea laboratoarelor de mediu în Statele Unite ale Americii 356
4.4.2.2. Acreditarea laboratoarelor în Japonia 363
4.6.3. Situația acreditării laboratoarelor în România 367
Bibliografie 373
Anexa 378

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 1

ASPECTE GENERALE PRIVIND STANDARDIZAREA

1.1. Definiţii

Conform Dicţionarului explicativ al limbii române [1] şi Micului dicţionar enciclopedic [2] următoarele noţiuni vor fi definite după cum urmează:

☞ ***standard*** (standard) ≡ normă sau ansamblu de norme care reglementează calitatea, caracteristicile, forma, dimensiunile, etc., care definesc un produs, aplicată în scopul reglementării unitare a producţiei şi consumului produselor; se elaborează, de asemenea, şi pentru utilizarea unor sisteme de noţiuni ştiinţifice, simboluri, unităţi de măsură.

☞ ***standard de stat*** **(STAS)** ≡ standard cu aplicare obligatorie aprobat de un guvern.

☞ ***a standardiza*** ≡ a stabili şi a aplica un standard (1); a fabrica o serie pe baza unui standard.

☞ ***standardizare*** ≡ acţiunea de a standardiza şi rezultatul său; reglementarea producţiei şi a consumului, a terminologiei ştiinţifice, a unor metode de analiză, etc., în aplicarea unor standarde.

☞ ***normă, norme*** ≡ (1) regulă, dispoziţie obligatorie, fixată prin lege sau prin uz; ordine recunoscută ca obligatorie sau recomandată; (2) criteriu de apreciere, de reglementare; (3) cantitate de lucru sau sarcină de muncă pe care cineva trebuie să o execute într-o unitate de timp.

☞ ***a măsura*** ≡ a determina cu ajutorul instrumentelor sau aparatelor de măsură, etaloanelor, etc., valoarea unei mărimi (lungime, masă, greutate, tensiune electrică, etc.).

☞ ***măsură*** ≡ valoarea unei mărimi determinată prin raportare la o unitate dată, măsurare, determinare.

≡unitate convenţională pentru măsurarea dimensiunilor, cantităţilor, volumelor, etc.; vas care reprezintă această unitate de măsură convenţională.

☞ ***metrologie*** (metrology) ≡ parte a fizicii care se ocupă cu măsurările precise, sau cu stabilirea unităţii de măsură şi cu procedurile de măsură, etc.

≡ totalitatea activităţilor (legale şi administrative) referitoare la măsurări, la etalonare, la aparate şi instrumente de măsură, precum şi la supravegherea folosirii lor în economie.

În sensul "Ordonanţei privind activitatea de standardizare naţională în România" a Guvernului României din 08.01.1998 termenii utilizaţi în activitatea de standardizare sunt definiţi (Art. 3) după cum urmează:

A - Termeni a căror definiţie este prevăzută în standardul SR 1000-1:

☞ ***standardizare*** ≡ activitatea specifică prin care sunt stabilite, pentru probleme reale sau potenţiale, prevederi destinate unei utilizări comune şi repetate, urmărind obţinerea unui grad optim de ordine într-un context dat.

☞ ***standardizare naţională*** ≡ standardizare care se desfăşoară la nivelul unei anumite ţări.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

☞ ***standard*** ≡ document stabilit prin consens şi aprobat de un organism recunoscut, care stabileşte, pentru utilizări comune şi repetate, reguli, prescripţii sau caracteristici pentru activităţi sau rezultatele lor, în scopul obţinerii unui grad optim de ordine într-un context dat.

☞ ***standard naţional*** ≡ standard care este adoptat de un organism naţional de standardizare şi care este pus la dispoziţia publicului.

☞ ***standard internaţional*** ≡ standard care este adoptat de către o organizaţie internaţională cu activitate de standardizare şi care este pus la dispoziţia publicului.

☞ ***standard european*** ≡ standard care este adoptat de către o organizaţie europeană cu activitate de standardizare şi care este pus la dispoziţia publicului.

☞***organism de standardizare*** ≡ organism cu activitate de standardizare recunoscut la nivel naţional, regional sau internaţional, care are ca principală funcţie, în conformitate cu statutul lui, elaborarea şi aprobarea sau adoptarea de standarde care sunt puse la dispoziţia publicului.

☞***organism naţional de standardizare*** ≡ organism de standardizare recunoscut la nivel naţional, care este împuternicit să devină membru naţional în organizaţiile internaţionale şi regionale de standardizare corespunzătoare

☞***program de standardizare*** ≡ plan de lucru al unui organism cu activitate de standardizare conţinând lista de teme care fac obiectul lucrărilor sale de standardizare.

☞***proiect de standard*** ≡ standard propus, în general disponibil pentru observaţii, vot sau aprobare.

☞***aplicarea unui standard*** ≡ utilizarea standardului în producţie, comerţ, etc.

☞***marca de conformitate*** ≡ marcă protejată, aplicată sau emisă pe baza regulilor unui sistem de certificare, indicând cu un grad suficient de încredere că produsul, procesul sau serviciul în cauză este conform cu un standard sau cu un alt document normativ specific.

☞***organism*** ≡ unitate de drept public sau privat, care are sarcini şi competenţe bine definite.

☞***specificaţie tehnică*** ≡ document care prescrie condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească un produs, proces sau serviciu.

B - Alţi termeni [3-7]:

☞***autoritate*** ≡ organul de specialitate al administraţiei publice centrale şi locale sau organismul, respectiv, reprezentantul acestuia, abilitat ca, în exerciţiul autorităţii de stat, să ia măsuri obligatorii şi să adopte reglementări în domeniul său de competenţă.

☞***standard obligatoriu*** ≡ standard a cărei aplicare devine obligatorie prin efectul unei legi cu caracter general sau printr-o referinţă exclusivă dintr-o reglementare.

☞***reglementare*** ≡ document care conţine reguli cu caracter obligatoriu şi care este adoptat de către o autoritate.

☞***reglementare tehnică*** ≡ reglementare care prevede condiţii tehnice fie în mod direct, fie prin referire la un standard, la o specificaţie tehnică, la un cod de bună practică sau care preia integral conţinutul acestora.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cele ce urmează vor mai fi definiți și alți termeni folosind Glosarul de termeni analitici din revista "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry", astfel:

☞ ***material de referință*** **(RM)** (reference material) ≡ un material sau o substanță pentru care una sau mai multe proprietăți sunt suficient de omogene și bine stabilite spre a fi folosite pentru calibrarea unui aparat, punerea la punct a unei noi metode de măsură sau pentru a stabili valorile materialelor.

☞ ***material de referință certificat*** **(CRM)** (certified reference material) ≡ un material de referință însoțit de un certificat, în care una sau mai multe valori ale unei proprietăți sunt certificate printr-o procedură care stabilește trasabilitatea unei realizări de acuratețe a unității în care valorile proprietății sunt exprimate și pentru care fiecare valoare certificată este însoțită de o incertitudine, la un nivel stabilit de confidență.

☞ ***calibrarea*** (calibration) ≡ setul de operații care stabilesc, sub condiții specificate, relația între valorile cantităților indicate de un instrument de măsură sau sistem de măsurare, sau valorile reprezentate de un material măsurat sau un material de referință și valorile realizate prin standarde.

☞ ***trasabilitate*** ≡ ***referabilitate*** (traceability) ≡ proprietatea unui rezultat al unei măsurări prin care poate fi raportat la un standard adecvat, în general, standarde naționale și internaționale printr-un lanț neântrerupt de comparații.

Pentru fiecare măsurare analitică ar putea fi posibilă raportarea rezultatului înapoi la un standard de măsură național sau internațional, printr-un lanț neântrerupt de comparații. Astfel, pentru măsurarea masei, acesta va fi kilogramul standard de la Paris, sau pentru cantitatea de substanța va fi unitatea SI, molul. Dacă este calibrată de un organism acreditat, balanța este un instrument care poate furniza măsurări de masă care sunt trasabile (referabile) la standardele naționale de măsură. Instrumentele pentru analiza chimică trebuiesc calibrate prin utilizarea materialelor de referință certificate sau a altor materiale de referință adecvate.

☞ ***tracabilitate*** (trackability) ≡ relaționabilitate ≡ proprietatea unui rezultat al măsurării prin care rezultatul poate fi raportat la probă. Fiecare etapă a unei metode analitice trebuie documentată astfel încât rezultatul unei măsurări să poată fi legat neambiguu de proba la care se referă.

☞ ***corectitudine*** (trueness) ≡ apropierea concordanței între valoarea medie obținută dintr-o serie mare de rezultate test și o valoare de referință acceptată ("valoarea de referință acceptată" se presupune a fi echivalată cu "valoarea adevărată convențională").

Un rezultat adevărat este un rezultat cu eroare sistematică mică (sau, ideal, fără), fără legătură cu statisticile seriilor de rezultate. Corectitudinea adevărată nu poate fi atinsă, astfel, corectitudinea în sensul său analitic este mereu corectitudinea în anumite limite. Aceste limite pot fi înguste la nivele ridicate de concentrație și largi la nivel de urme.

☞ ***valoarea adevărată*** (true value) ≡ valoarea care caracterizează o cantitate perfect definită în condițiile în care există, când această cantitate este luată în considerare. Valoarea este consecventă cu definiția unei cantități particulare date.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea adevărată (a unei cantități) este un concept teoretic și, în general, nu poate fi cunoscută exact. Valoarea adevărată este de natură nedeterminată.

☞ ***valoarea adevărată convențională*** (conventional true value) ≡ valoarea atribuită unei cantități particulare și acceptată uneori prin convenție ca având o incertitudine (nedeterminare) pentru un scop dat.

Un rezultat obținut prin utilizarea unei anumite metode independente într-un anumit laborator expert de măsurare este considerată ca o valoare adevărată convențională (a unei cantități; chiar dacă nu este valoarea adevărată). O valoare adevărată convențională este, în general, considerată ca suficient de aproape de valoarea adevărată pentru ca diferența să fie nesemnificativă pentru scopul dat. Un exemplu de valoare adevărată convențională este valoarea declarată pe certificatul pentru un material de referință certificat.

☞ ***acurateţe*** (accuracy) ≡ cea mai apropiată concordanță între rezultatul unei măsurări și valoarea adevărată a măsurantului. Acuratețea este o măsură care combină precizia și corectitudinea (adică efectele factorilor aleatori și respectiv sistematici). Presupunând că rezultatele produse de aplicarea unei metode prezintă influență zero sau foarte mică (adică sunt adevărate), acuratețea lor devine echivalentă cu precizia lor.

În acest caz:

- dacă precizia este slabă, orice rezultat particular va fi neacurat și poate diferi substanțial de valoarea adevărată convențională;
- dacă precizia este bună, toate rezultatele vor fi adevărate dacă nu există influențe.

Dar dacă o metodă prezintă influență mare, chiar și rezultatele cu o precizie mare nu sunt acurate. Este convenabil să se considere acuratețea în raport cu rezultatul unei măsurări. De exemplu, un rezultat de 10 mg L^{-1} cu o acurateţe de 1 mg L^{-1}, se spune că are o acurateţe de 10 % (deşi acest număr înseamnă inacurateţe, este convenţional să i se spună acurateţe).

☞ ***precizie*** (precision) ≡ apropierea concordanței între rezultatele testelor independente obținute în condiții stipulate.

Afirmația de precizie poate fi făcută pentru orice set de măsurări care a fost realizat în condiții experimentale stabile; care pot fi alese liber. Precizia unui set de rezultate al măsurărilor poate fi cuantificată ca deviație standard. Rezultate precise ale aceluiași analit sunt caracterizate prin variabile statistice mici. Aceasta va duce la o deviație standard mică (domeniu sau distanță), toate fiind măsuri ale preciziei. Precizia este o caracteristică a unui set de date.

☞ ***validare*** (validation) ≡ este confirmarea prin examinarea și prevederea evidenței obiective că sunt îndeplinite cerințele particulare pentru o utilizare specifică intenționată (evidența obiectivă: informație care poate fi dovedită a fi adevărată, bazată pe fapte obținute prin observare, măsurare, testare sau alte mijloace).

Validarea este procesul de asigurare că metoda sau procedura analitică este adecvată pentru scopul intenționat.

Validarea unei metode stabilește, prin studii de laborator, că caracteristicile de performanță ale unei metode îndeplinesc cerințele pentru aplicația analitică urmărită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracteristicle de performanţă sunt exprimate în termenii caracteristicilor de performanţă analitică, adică: precizie, acurateţe, limită de detecţie, limită de cuantificare, selectivitate, specificitate, domeniu de liniaritate, rigurozitate. În plus, analiştii trebuie să confirme că pot aplica o metodă validată şi să atingă caracteristicile de performanţă menţionate.

☞ ***repetabilitate*** (repetability) ≡ precizia sub condiţiile repetabilităţii.

Repetabilitatea este rigurozitatea acordului între rezultatele măsurărilor independente ale unui anumit analit care face subiectul tuturor următoarelor condiţii: (1) aceeaşi metodă de măsură; acelaşi observator; acelaşi instrument de măsură; aceeaşi localitate; aceleaşi condiţii de utilizare, repetarea sub o scurtă perioadă de timp. (2) măsurările independente sunt efectuate pe subprobe distincte ale aceluiaşi material testat. Dacă este posibil, trebuie să se procedeze la cel puţin 8 măsurări.

Repetabilitatea este o caracteristică a metodei nu a rezultatului.

☞ ***reproductibilitatea*** (reproductibility) ≡ precizia sub condiţiile reproductibilităţii

Reproductibilitatea este rigurozitatea acordului între rezultatele măsurărilor unui acelaşi analit în subprobe distincte ale materialului de testat, când măsurările individuale sunt efectuate în condiţii schimbate, ca de exemplu: observator, instrument de măsură, loc, condiţii de utilizare, timp, dar aplicând aceeaşi metodă.

☞ ***calitate*** (quality) ≡ expresia gradului de utilitate socială a unui produs, măsura în care - prin ansamblul caracteristicilor sale tehnico-funcţionale şi ale parametrilor economici - satisface nevoia pentru care a fost creeat şi respectă restricţiile impuse de interesele generale ale societăţii privind eficienţa social-economică, protecţia mediului natural şi social.

Noţiunea de calitate a produselor şi serviciilor, precum şi multitudinea de probleme legate de aceasta, i-au preocupat pe oameni cu mult timp în urmă. După unii autori cuvântul "calitate" îşi are originea în latinescul "qualis" care are înţelesul de "fel de a fi". Plecând de la acest înţeles literatura de specialitate furnizează un număr considerabil de definiţii date conceptului de calitate. Cu titlu informativ se poate preciza că până în prezent s-a identificat prezenţa a peste 120 de definiţii ale calităţii produselor fără a se ajunge la un punct de vedere unitar. Astfel, după unii specialişti, calitatea produselor este considerată ca reprezentând:

-satisfacerea unei necesităţi;
-conformitatea faţă de specificaţie;
-gradul de satisfacere al consumatorului;
-conformitate cu caietele de sarcini;
-un cost mai mic pentru o utilizare dată;
-capacitatea de a îndeplini o trebuinţă;
-ansamblul mijloacelor pentru realizarea unui produs viabil;
-conformitatea cu un model dat;
-respectarea caietelor de sarcini cu cele mai mici costuri de fabricaţie;
-satisfacerea în totalitate a beneficiarilor;
-reflectarea mărcii fabricii în ansamblul necesităţilor beneficiarilor;

Din punct de vedere analitic, calitatea reprezintă caracteristicile şi valorile sau expresiile caracteristicilor a ceva (de exemplu, metodă, o piesă a unui echipament,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultatul unei măsurări, etc.), în legătură cu potrivirea lor în vederea îndeplinirii unui set de necesităţi.

☞ ***caracteristică a calităţi*** (quality characteristic) ≡ o caracteristică care determină calitatea; un element comun al tuturor acestor trăsături caracteristice distincte şi proprietăţi care constituie calitatea. De exemplu: cele mai importante caracteristici ale unei "metode analitice " sunt: precizia, corectitudinea, specificitatea analitică şi sensibilitatea analitică.

☞ ***asigurarea calităţii*** (quality assurance) ≡ un sistem de activităţi care includ calitatea managementului, calitatea planificării, conducerea calităţii şi testarea calităţii.

☞ ***managementul calităţii*** (quality management) ≡ acele aspecte ale managementului care determină şi implementează politica calităţii.

☞ ***planificarea calităţii*** (quality planning) ≡ selectarea, clasificarea şi evaluarea caracteristicilor calităţii şi realizarea necesităţilor calităţii cu luarea în consideraţie a obligaţiilor şi a posibilităţilor de realizare.

☞ ***conducerea calităţii*** (quality quidance) ≡ supervizarea valorilor caracteristicilor prin observarea anumitor necesităţi şi procedee de corectare, dacă este necesar.

☞ ***testarea calităţii*** (quality testing) ≡ determinarea gradului în care necesităţile calităţii sunt realizate.

☞ ***sistemul de control al calităţii*** (quality control system) ≡ o structură şi un flux continuu definite pentru realizarea asigurării calităţii.

☞ ***controlul intern al calităţii*** (internal quality control) ≡ înglobează toate măsurările care sunt planificate, ordonate şi executate într-un singur laborator.

☞ ***evaluarea externă a calităţii*** (external quality control) ≡ include toate măsurările utilizate de o entitate independentă, de exemplu, una sub o administraţie diferită, pentru a controla şi aviza un laborator.

☞ ***evaluarea statistică a calităţii*** (statistical quality control) ≡ acea porţiune a controlului calităţii în care metodele statistice sunt utilizate pentru planificare, interpretare şi evaluare.

☞ ***fiabilitate*** (reliability) ≡ capacitatea unui produs de a-şi menţine funcţia fără întreruperi datorate defecţiunilor într-o perioadă de timp specifică şi într-un sistem de utilizare dat. Din punct de vedere cantitativ, fiabilitatea este o mărime cu caracter probabilistic care măsoară şansa funcţionării perfecte a produsului.

Din punct de vedere analitic, fiabilitatea reprezintă calitatea sub condiţii fixe de aplicare sau după o perioadă fixă de timp.

☞ ***mentenabilitate*** ≡ măsoară şansa ca un produs să fie repus în funcţiune într-un interval specificat de timp, în condiţiile existente de întreţinere şi reparaţie.

☞ ***principiu analitic*** (analytical principle) ≡ se referă numai la măsurare şi la evaluarea valorilor măsurate (vezi schema din figura 1.1)

☞ ***procedură analitică*** (analytical procedure) sau procedeu analitic ≡ se referă numai la determinarea unei substanţe definite şi la evaluarea valorilor măsurate (vezi schema din figura 1.1).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

☞ *metodă analitică* (analytical method) ≡ combinarea unui proces analitic cu o tehnică specială de preparare (luarea probei, prepararea probei) (vezi schema din figura 1.1)

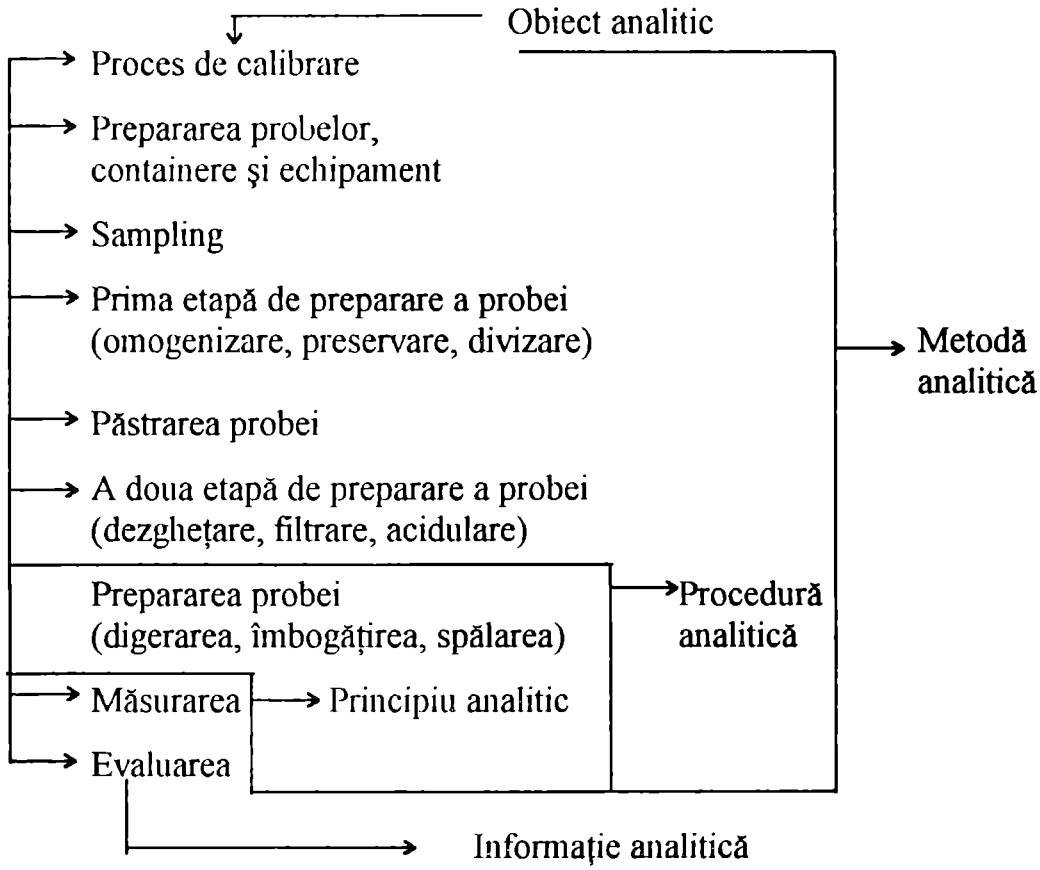


Figura 1.1. - Schemă pentru redarea termenilor analitici: principiu analitic, procedură analitică şi metodă analitică.

☞ ***metodă standard*** (standard method) ≡ o metodă analitică recunsocută printr-un standard internaţional sau naţional sau care are un statut legal dat.

Există şi sinonime pentru metodele standard:

-metode de arbitrare (arbitration methods);

-metode de referinţă (reference methods);

☞ ***matrice*** (matrix) ≡ matricea unui material este totalitatea părţilor unui material şi a proprietăţilor sale chimice şi fizice, inclusiv a influenţelor reciproce.

☞ ***specificitate analitică*** (analytical specificity) ≡ abilitatea unui proces analitic de a înregistra numai analiţii, când alţi componenţi sau caracteristici prezente în probă nu influenţează rezultatului analitic.

☞ ***sensibilitatea analitică*** (analytical sensitivity) ≡ descrie abilitatea unei metode experimentale de a diferenţia (a face diferenţă) între valori înrudite (asemănătoare) (de exemplu, concentraţii). Ea indică în ce măsură modificarea unei valori depinde de semnalul sistemului măsurat şi poate fi cuantificată (măsurată) utilizând panta curbei de calibrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

☞ ***nivelul de semnificaţie PV*** (level of significance) ≡ denotă siguranţa (încrederea) relativă a unei "decizii statistice ".

☞ ***masa sau volumul probei*** (bulk sample) ≡ este o probă luată din teren, al cărui conţinut τ într-o substanţă va fi determinat cantitativ. Rezultatul analitic x reprezintă totdeauna o aproximare a valorii adevărate τ.

☞ ***probă analitică*** (analytical sample) ≡ este o probă care este obţinută din masa probei (bulk sample) după o prelucrare (dezintegrare, extracţie, etc.) şi dacă este necesar, diluare (sau concentrare) şi care va fi utilizată pentru procesul de măsură real. O probă analitică este uneori identică cu o masă a probei dacă proba originală poate fi utilizată direct în procesul de măsurare fără prelucrare şi diluare (sau concentrare).

☞ ***probă de măsurat*** (measurement sample) ≡ este o probă al cărui conţinut în analit poate fi măsurat direct. O probă de măsurat este obţinută în mod normal dintr-o probă analitică prin adăugarea unei serii de reactivi. Proba de măsurat şi proba analitică sunt uneori identice când nu sunt adăugaţi reactivi probei analitice.

1.2. O scurtă privire generală asupra standardizării

În perioada anilor '80, în cartea intitulată "Al treilea val", [8, 9] Alvin Toffler a oferit o viziune foarte interesantă asupra standardizării în general. În opinia sa, standardizarea reprezintă partea unui set de reguli sau a unui cod ascuns care domină fiecare civilizaţie. Când industrializarea, sau în exprimarea lui Alvin Toffler, "al doilea val", a început să se deplaseze de-a lungul planetei design-ul complex şi secret al acestui cod a devenit vizibil. Toffler susţine că acest cod constă din şase principii interlegate:

- standardizarea;
- specializarea;
- sincronizarea;
- concentrarea;
- maximalizarea;
- centralizarea.

În continuare, A. Toffler exprimă opinia că multe dintre conflictele supărătoare dintre guverne, lumea afacerilor şi şcoli sunt centrate astăzi tocmai pe aceste principii, care sunt apărate de oamenii celui de-al doilea val.

Standardizarea reprezintă cea mai familiară parte a acestui cod ascuns. Este bine cunoscut faptul că societăţile industriale produc milioane de produse identice standardizate şi, evident că acest proces nu se opreşte la standardizarea şuruburilor, becurilor pentru iluminat, a sticlelor de coca-cola sau a televizoarelor. Aceleaşi principii se aplică şi la multe alte lucruri. Toffler enumeră şi alte domenii unde standardizarea joacă un rol conducător, ca de exemplu: proceduri în munca de angajare de personal, teste pentru identificarea şi eliminarea nepotrivirilor, în special, în domeniul civil; ore de prânz; proceduri de plângere la autorităţi; programe de învăţământ şcolare şi universitare; procedee de admitere cu teste de inteligenţă, lista incluzând şi mass-media care introduce ştiri şi avertismente standardizate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La un nivel mai profund civilizația industrială avea nevoie de unități de măsură standardizate pentru a înlocui unitățile de măsură improvizate, moștenite de la lumea preindustrială, astfel încât se poate spune că nu a fost un accident faptul că Revoluția Franceză a încercat să introducă sistemul metric și noul calendar. Producția de masă necesită standardizarea mașinilor, proceselor de producție și a produselor, iar cerințele impuneau o standardizare a banilor și chiar a prețurilor, etc.

Al doilea val al schimbării care a fost afectat de revoluția industrială, a găsit că standardizarea este eficientă și de aceea la multe niveluri are efectul de nivelare a diferențelor.

Nu este aici locul de discutare și a celorlalte principii și nici relația dintre ele. Oricum, A. Toffler rezumă efectul lor sinergetic după cum urmează: "În schimb, aceste principii, care fiecare revigorează pe celelalte, dau naștere necruțător birocrației. Ele produc unele dintre cele mai rapide, mai puternice organizații birocratice pe care le-a văzut vreodată lumea, lăsând individul să călătorească într-o lume de tip Kafka de mega-organizații amenințătoare". Dacă astăzi ne simțim apăsați și suprasolicitați de către ele, putem urmări problemele noastre către codul interzis care programează civilizația celui "de-al treilea val" al lui A. Toffler care ne vine în ajutor. El prevede că societatea de astăzi tocmai se apropie de standardizarea multor lucruri. Cu toate acestea, omul de afaceri din ziua de astăzi știe să comande (să cumpere sau să plătească) la cele mai mici costuri și să aplice ultima tehnologie pentru a individualiza produse și servicii (ca opus al standardizării). O tendință similară se observă și în politică: perspectivele noastre sunt tot mai nestandard întrucât consensurile se clatină când la multe națiuni apar grupuri în litigiu, fiecare luptând pentru scopul său cel mai apropiat. În curând va fi atins un punct de schimbare istorică și standardizarea, ca un principiu conducător al civilizației învechită și dăunătoare al celui de-al "doilea val" va fi înlocuită. Acum însă trebuie să ne întoarcem de la interesul față de scenariul celui de-al treilea val pentru viitor, la situația la zi privind standardizarea în cadrul tehnologiei, al științelor naturale aplicate și în special al chimiei analitice.

1.3. Aspecte privind metrologia și dezvoltarea ei

Atât standardizarea cât și chimia analitică se bazează pe măsurări. Prin urmare, dezvoltarea științei măsurării, deci a metrologiei a avut o influență puternică asupra dezvoltării acestor discipline.

Pe parcursul istoriei, începând chiar din primele civilizații, omul a făcut multe încercări pentru a stăpâni conceptele măsurării și ale unităților de măsură pentru aceleași cantități care au întârziat progresul și au adus multe dificultăți. Chiar la zeci de ani după adaptarea "sistemului metric", s-a putut observa că în Europa în anumite state chiar fiecare oraș avea propriile unități de măsură pentru cele mai obișnuite mărimi fizice: masă, lungime și volum. Evaluarea evoluției sistemului metric este o secvență foarte interesantă de evenimente, care scoate în evidență câte obstacole trebuiese evitate pentru a obține o victorie asupra unui inamic virtual inexistent. Primul concept al unui sistem metric ("metrul" datează din timpurile Babilonului) bazat pe aritmetica zecimală și cu o interrelație între măsurările de masă, lungime și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

volum, este atribuit, în general, matematicianului olandez Simion Stevin (1548-1620). În anul 1585 el a susţinut adoptarea "sistemului metric zecimal", cu recomandarea sa ca "un mare avantaj pentru oamenii viitorului". Pe parcursul celor două secole care au trecut înainte ca ideile sale să prindă bază roditoare, mulţi învăţaţi şi-au îndreptat atenţia către metrologie. Totuşi, aici apare "un gol"; timpul nu a fost pregătit pentru implementarea unor invenţii datorită lipsei unei teorii adecvate. Genialul Isac Newton (1643-1727) trebuia să se nască şi descoperirile sale asupra legii gravitaţiei trebuiau să vadă lumina zilei înainte ca evenimentele să se poată derula. Legile lui Newton au dus la experimente pentru a determina mărimea Pământului şi a lungimii pendulului care oscilează cu perioada de o secundă.

În anul 1670, Gabriel Mouton, un om de ştiinţă din ordinul sfânt de la Lyon a propus un minut de arc al circumferinţei Pământului, ca standard pentru măsurarea lungimii; o serie de alţi învăţaţi au propus lungimea unui alt pendul în acelaşi timp.

După cum s-a menţionat mai sus, Revoluţiei Franceze trebuie să i se mulţumească pentru deosebitul pas înainte realizat în metrologie. La 30 martie 1791, Adunarea Constituantă a Noii Republici Franceze a decis să adopte un sistem de unităţi complet nou bazat pe principiul zecimal. Aceasta poate fi considerată ca data de naştere a sistemului metric modern. El a devenit legal la 9 martie 1800. Prima Conferinţă Internaţională de Unificare a Măsurărilor a fost convocată la Paris, iar apoi a fost necesar aproape un alt secol înainte de a se obţine şi adopta Sistemul metric internaţional. Din nou guvernul francez a luat iniţiativa de a pune în mişcare procesul şi după anul 1800 a invitat delegaţi la o conferinţă ţinută la Paris pentru a discuta etape practice în continuare pentru cooperare internaţională în domeniul metrologic. Comisia şi-a încheiat activitatea în anul 1872 cu recomandarea de elaborare de noi standarde pentru lungime (metrul) şi masă (kilogramul internaţional) şi cu propunerea suplimentară de înfiinţare a unui Birou Internaţional de Greutăţi şi Măsuri (BIPM) care să aibă sediul la Paris. Biroul trebuia supervizat de un Comitet Internaţional de Greutăţi şi Măsuări (CIPM) care urma să opereze sub jurisdicţia Conferinţei Generale de Greutăţi şi Măsurări (CGPM) şi care urma să fie convocată la intervale nu mai lungi de şase ani. Apoi, în final, la 20 mai 1875, Convenţia metrului a fost semnată de următoarele ţări: Confederaţia Argentiniană, Austria, Belgia, Brazilia, Danemarca, Elveţia, Franţa, Germania, Italia, Norvegia, Peru, Portugalia, Rusia, Spania, Suedia, Turcia, Ungaria, SUA şi Venezuela. Marea Britanie şi Olanda au fost prezente dar reprezentanţii lor nu au semnat documentele convenţiei.

Biroul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi (BIPM) a fost creat de Convenţia Metrului semnată la Paris la 20 mai 1875, de 17 state, cu ocazia ultimei conferinţe diplomatice a Metrului [10]. Această convenţie a fost modificată în anul 1921.

Biroul Internaţional îşi are sediul lângă Paris, (pe un domeniu de 43250 m^2) al Pavilionului Berteuil (Parcul Saint-Cloud), pus la dispoziţia sa de Guvernul francez; întreţinerea sa este asigurată prin cheltuieli comune de către statele membre ale Convenţiei Metrului.

Biroul Internaţional are misiunea să asigure unificarea mondială a măsurărilor fizice; el are sarcina:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-de a stabili etaloanele fundamentale şi scările principalelor mărimi fizice şi de a păstra prototipurile internaţionale;

-de a efectua compararea etaloanelor naţionale şi internaţionale;

-de a asigura coordonarea tehnicilor corespunzătoare de măsurare;

-de a efectua şi coordona determinările referitoare la constantele fizice care intervin în activităţile enumerate mai sus.

Biroul Internaţional funcţionează sub supravegherea exclusivă a Comitetului Internaţional de Măsuri şi Greutăţi (CIPM), el însuşi aflat sub autoritatea Conferinţei Generale de Măsuri şi Greutăţi (CGPM).

Conferinţa Generală este constituită din delegaţii tuturor statelor membre ale Convenţiei Metrului şi se întruneşte cel puţin o dată la 6 ani. Ea primeşte la fiecare din sesiunile sale Raportul Comitetului Internaţional privind lucrările efectuate şi are misiunea:

-să discute şi să iniţieze măsurile necesare pentru asigurarea propagării şi perfecţionării Sistemului Internaţional de Unităţi (SI), formă modernă a Sistemului metric;

-să ratifice rezultatele noilor determinări metrologice fundamentale şi diversele rezoluţii ştiinţifice de importanţă naţională;

-să adopte decizii importante privind organizarea şi dezvoltarea Biroului Internaţional.

Comitetul Internaţional este compus din optsprezece membrii aparţinând unor state diferite; el se întruneşte, cel puţin o dată la doi ani. Biroul acestui Comitet prezintă Guvernelor Statelor membre ale Convenţiei Metrului un Raport Anual privind situaţia administrativă şi financiară a Biroului Internaţional.

Limitate iniţial la măsurări de lungime şi masă şi la studii metrologice legate de aceste mărimi, activităţile Biroului Internaţional au fost extinse la etaloanele de măsură electrice (1927), fotometrice (1937) şi ale radiaţiilor ionizate (1960). În acest scop a avut loc în anul 1928 o extindere a primelor laboratoare construite în 1878-1876 şi au fost construite două clădiri noi, în anii 1963-1964, pentru laboratoarele secţiei de radiaţii ionizate.

În Biroul Internaţional lucrează aproximativ 30 de fizicieni sau tehnicieni; aceştia fac cercetări metrologice, precum şi măsurări a căror rezultate sunt consemnate în certificatele etaloanelor pentru mărimile menţionate mai sus. Bugetul anual al Biroului Internaţional este de ordinul a 5000000 franci-aur.

Ţinând seama de sarcinile încredinţate Biroului Internaţional, Comitetul Internaţional a creat, din anul 1927, sub denumirea de Comitete Consultative o serie de organisme destinate spre a-l informa în problemele pe care le supune acestora spre avizare. Comitetele Consultative, care pot crea "Grupe de lucru" temporare sau permanente pentru studierea anumitor probleme speciale, au sarcina să coordoneze lucrările internaţionale efectuate în domeniile lor de interes şi să propună recomandări privind modificările ce trebuie aduse definiţiilor şi valorilor unităţilor de măsură, în vederea deciziilor pe care trebuie să le ia Comitetul Internaţional direct, sau pe care urmează să le supună spre ratificare Conferinţei generale pentru a se asigura unificarea mondială a unităţilor de măsură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Comitetele Consultative au un regulament comun (proces Verbaux CIPM, 31, 1963, p. 97). Fiecare Comitet Consultativ, a cărui preşedenţie este, în general, încredinţată unui membru al Comitetului Internaţional şi este alcătuit dintr-un delegat al marilor Laboratoare de metrologie şi al Institutelor de specialitate a căror listă este stabilită de Comitetul Internaţional, din membrii individuali desemnaţi, de asemenea, de Comitetul Internaţional şi dintr-un reprezentant al Biroului Internaţional. Aceste Comitete îşi ţin sesiunile la intervale neregulate; în prezent sunt nouă asemenea Comitete.

1. Comitetul Consultativ de Electricitate (CCE, înfiinţat în 1927)
2. Comitetul Consultativ de Fotometrie şi Radiometrie (CCPR, înfiinţat în 1933)
3. Comitetul Consultativ de Termometre (CCT, înfiinţat în 1937)
4. Comitetul Consultativ pentru Definiţia Metrului (CCDM, înfiinţat în 1952)
5. Comitetul Consultativ pentru Definirea Secundei (CCDS, înfiinţat în 1956)
6. Comitetul Consultativ pentru Etaloanele de Măsură ale Radiaţiilor Ionizate (CCEMRI)
7. Comitetul Consultativ pentru Masă şi Mărimi Aparente (CCM, înfiinţat în 1980)
8. Comitetul Consultativ pentru Cantitatea de Materie (CCQM, înfiinţat în 1993)
9. Comitetul Consultativ de Unităţi (CCU, înfiinţat în 1964)

Lucrările Conferinţei Generale ale Comitetului Internaţional, ale Comitetelor Consultative şi ale Biroului Internaţional sunt publicate prin grija acestuia din urmă în următoarele colecţii:

-Comptes Rendus des Séances de la Conférence Generale des Poids et Mesures;

-Procés-Verbaux des Séances du Comité International des Poids et Mesures;

-Sessions des Comités Consultatifs;

-Recueil de Travaux du Bureau International des Poids et Mesures (această Culegere adună articolele publicate în reviste şi lucrări ştiinţifice şi tehnice, precum şi anumite lucrări publicate sub formă de rapoarte policopiate).

Biroul Internaţional publică din când în când, sub titlul Les récentes progrés du Systeme Metrique, un raport privind dezvoltarea Sistemului Metric (SI) în lume. Colecţia Travaux du Bureau International des Poids et Mesures (22 volume publicate din 1881 până în 1966) a fost întreruptă prin decizia Comitetului Internaţional.

Din 1965, revista internaţională "Metrologia", editată sub auspiciile Comitetului Internaţional de Măsuri şi Greutăţi, publică articole cuprinzând principalele lucrări de metrologie ştiinţifică efectuate în lume pentru îmbunătăţirea metodelor de măsurare şi a etaloanelor, cu privire la unităţile de măsură, etc., precum şi informaţii asupra lucrărilor, deciziilor şi recomandărilor organelor Convenţiei Metrului.

Un alt secol trebuia să mai treacă, pe parcursul căruia multă muncă a fost disipată pentru a convinge scepticii de avantajele sistemului de măsurare standardizată.

Astăzi CGPM are 45 de ţări membre! Marea Britanie şi SUA nu au intrat în organizaţie până în anii 1970. România este membră a Convenţiei Metrului din anul 1883, iar la 31 august 1961 a adoptat Sistemul Internaţional de Unităţi, considerând că acesta este singurul sistem de unităţi de măsură legal şi obligatoriu pe teritoriul ei. Este regretabil faptul că nu au fost recunoscute mai devreme valoarea şi caracterul sistemului metric; ele puteau evita mult din cheltuiala schimbării.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În figura 1.2. este prezentată structura organizatorică a Convenţiei Metrului la cea de-a XX-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi (Paris, Octombrie 1995).

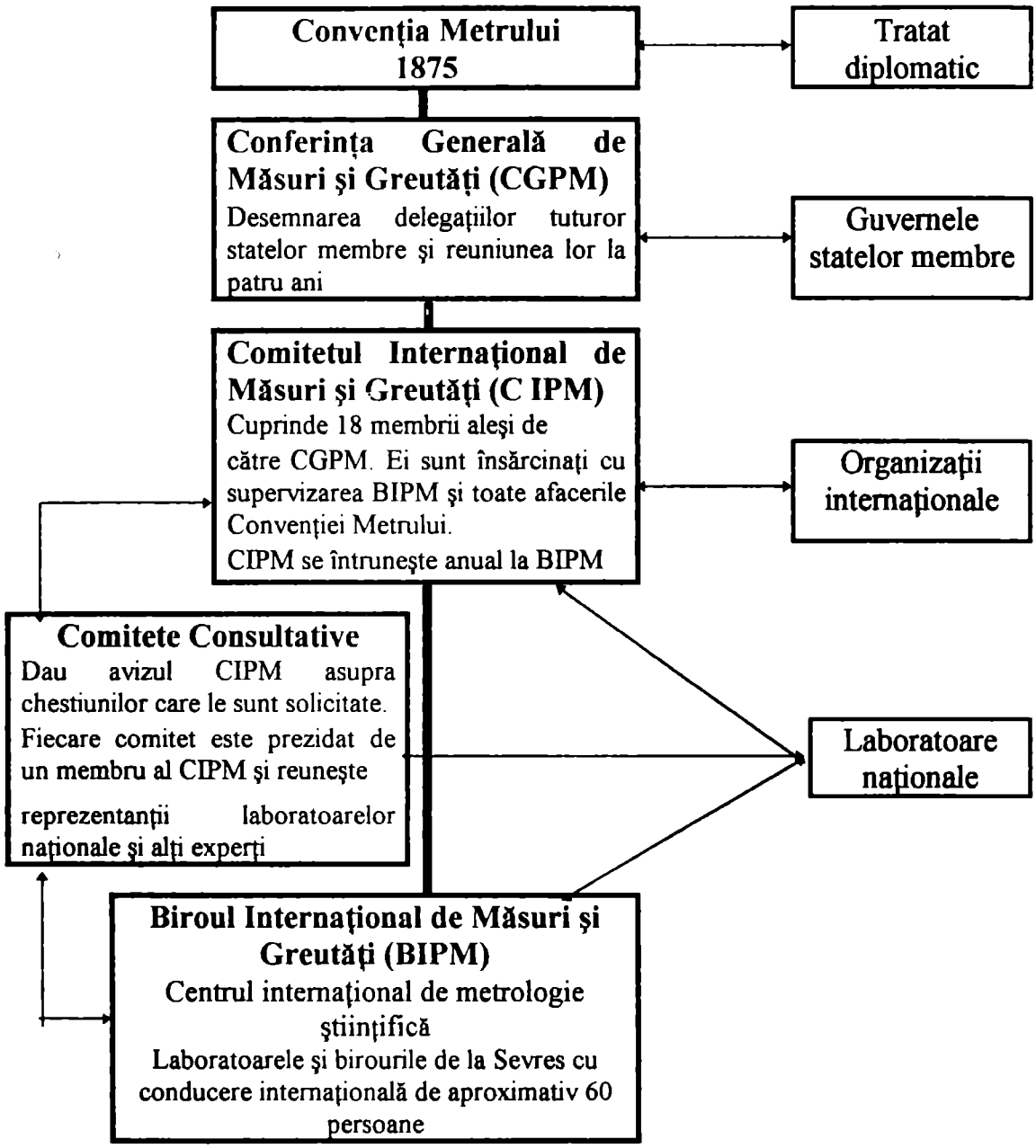


Figura 1.2. - Structura organizatorică a Convenţiei Metrului la cea de-a 20-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi, Octombrie 1995, Paris [10].

După ce au fost stabilite standardele metrice de bază, a fost necesar să se dezvolte sistemul pentru calcule convenţionale. Primii submultiplii adoptaţi au fost centimetrul, gramul şi secunda sau sistemul CGS, care a fost cel mai utilizat de către cercetători şi matematicieni şi a fost adoptat oficial în anul 1881. Industria şi comerţul aveau nevoie de unităţi mai mari, astfel încât metrul, kilogramul şi secunda, MKS, a devenit larg răspândit în ţările vestice. Lumea ingineriei electrice a utilizat unităţile metrice timp îndelungat şi în anul 1935 Comisia Internaţională de Electrotehnică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(IEC) a adoptat formal sistemul MKS. În anul 1950 ICE a propus adăugarea unei a patra unități a sistemului, amperul, și astfel s-a născut sistemul MKSA, denumit și sistemul Giorgi. Dezvoltarea a devenit mai rapidă acum: în anul 1956, a 10-a CGPM a decis ca sistemul MKSA să devină general aplicabil și a mai adăugat încă două unități de bază, gradul Kelvin pentru temperatura termodinamică și candela pentru intensitatea luminoasă. Apoi, în anul 1960, a 11-a CGPM a denumit sistemul metric de unități, Sistemul Internațional de Unități, abreviat SI. În final, a VII-a unitate de bază, molul, ca unitate de măsură pentru cantitatea de substanță, a fost adăugată pe listă la cel de-al XIV-lea Congres al GCPM (1971).

Nu este greu de imaginat ce haos ar exita în metrologie și în alte multe domenii în care se efectuează măsurări, dacă nu ar fi munca de anticipație a unor cercetători, ingineri și oficiali guvernamentali care încearcă să obțină un consens benefic pentru oricine, cel puțin pe termen lung. Se poate afirma fără ezitare că această dezvoltare în domeniul metrologiei și standardizării internaționale, perioadă de timp ce se întinde pe două secole, este de importanță primară nu numai pentru știință în general și, desigur, și pentru chimia analitică, dar și pentru tehnologia și comerțul internațional. Această evoluție a fost avantajoasă, de asemenea, pentru țările în curs de dezvoltare. India a adoptat Sistemul Metric în 1956 și acest lucru a dat impuls puternic multor țări în curs de dezvoltare, care începeau să stabilească pentru prima dată standarde naționale și care, fără excepție, au adoptat sistemul metric.

Știința măsurării, metrologia, așa cum s-a arătat anterior, elaborează principiile necesare în practica măsurărilor. Ea a fost denumită în decursul timpului și ca știință a cântăririlor și măsurărilor. Scopurile declarate ale metrologiei presupun asigurarea uniformității măsurărilor în întreaga lume. Astfel, serviciile metrologice din diverse țări stabilesc sistemul de unități al mărimilor fizice pe baza standardelor de referință primare aprobate de Congresul Mondial de Metrologie.

Principiile conducătoare care stau la baza activității serviciilor metrologice sunt menite să stabilească laboratoare de verificare și testare pentru a calibra instrumente de măsură și de a furniza materiale de referință ca intercorporații, care permit utilizatorului să producă măsurări importante.

În acțiunile de educație în chimia analitică, desigur, este avantajos să se scoată în evidență mai puternic principiile metrologiei decât s-a făcut până în prezent, deoarece acest lucru ar putea duce la creșterea unității disciplinei. Aceste acțiuni trebuiesc începute însă cu o prezentare a operațiilor de măsurare și a unităților de măsură, lucru care va fi încercat și în secțiunea care urmează.

1.4. Măsurarea. Sisteme naționale de măsurare.

Din multitudinea proprietăților care le posedă corpurile existente în natură, există o serie de proprietăți ca: forma, inerția, starea de agregare, alungirea, divizibilitatea și multe altele care se numesc proprietăți fizice. Una dintre principalele preocupări ale omului din toate timpurile a fost măsurarea acestor proprietăți. Prin măsurare se poate stabili cât se pot întinde corpurile, ce volum sau ce lungime au ele, la ce temperatură începe fierberea unui corp lichid, cât de repede se mișcă unele corpuri față de altele, cât durează un eveniment, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întinderea spaţială, inerţia corpurilor, durata fenomenelor şi altele, sunt proprietăţi fizice pentru care se pot face măsurări: ele sunt proprietăţi fizice numite proprietăţi măsurabile.

Orice proprietate a unui corp sau fenomen care poate fi măsurată, adică orice proprietate măsurabilă, determină o mărime fizică.

Astfel, lungimea l, şi volumul corpurilor V, temperatura θ, la care au loc anumite fenomene, durata t a unui fenomen, viteza v de mişcare a unui corp sunt exemple de mărimi fizice. Cu toate acestea, nu toate proprietăţile corpurilor sunt măsurabile. De exemplu, după gust corpurile pot fi deosebite unele de altele, dar nu se poate spune că un corp este de cinci ori mai dulce decât altul, aşa cum putem spune despre lungimea unei bănci că este de cinci ori mai mare decât cea a unui creion. După miros corpurile pot fi distinse unele de altele, dar nu se pot compara (de exemplu, mirosul de usturoi cu cel de naftalină). Aşadar, gustul şi mirosul nu sunt proprietăţi măsurabile.

Măsurarea unei mărimi fizice se face comparând acea mărime cu o mărime de acelaşi fel aleasă prin convenţie ca unitate de măsură.

Referitor la importanţa măsurărilor, poate fi relatată următoarea istorioară: Când au fost întocmite planurile pentru a plasa primul cablu transatlantic de telegraf, compania care avea sarcina de a-l construi a angajat un tânăr inginer, Wiliam Thomson (1824-1907), drept consultant. Pentru a rezolva unele probleme legate de acest proiect, Thomson a făcut mai multe măsurări electrice de precizie. El folosea adesea instrumente pe care el însuşi le-a inventat. Sfaturile sale, bazate pe propriile sale experienţe, au fost ignorate, în special din cauză că principiile implicate nu erau clar înţelese sau acceptate de cei de la conducere. Eşecurile ulterioare ale proiectului au condus mai târziu la o reconsiderare mai îngrijită a vederilor lui Thomson. Adoptarea acestora a dus la instalarea cu succes a cablului în 1858. Aceasta experienţă l-a ajutat pe Thomson să-şi formeze propria concepţie citată adesea:

"Am spus adesea că atunci când putem măsura mărimea despre care vorbim şi o putem exprima printr-un număr, atunci noi ştim ceva despre ea; dacă nu o putem exprima printr-un număr, cunoaşterea noastră este slabă şi nesatisfăcătoare; ea poate constitui un început de cunoaştere, dar avansăm puţin în ideile noastre, către nivelul de ştiinţă indiferent despre ce chestiune este vorba."

În anul 1892, Thomson, pe atunci unul dintre cei mai cunoscuţi oameni de ştiinţă ai Angliei, a fost ridicat la rangul de lord Kelvin.

Deşi alţi oameni de ştiinţă au negat faptul că ei se ocupă numai de idei care sunt strict măsurabile, nici unul nu a negat importanţa mare a măsurărilor în ştiinţă. Adesea, în istoria ştiinţei, discrepanţe mici dar semnificative între teorie şi măsurări precise au condus la dezvoltarea unor teorii noi şi mai generale. Astfel de progrese în înţelegerea noastră n-ar fi avut loc dacă oamenii de ştiinţă s-ar declara satisfăcuţi numai cu o explicaţie calitativă a fenomenelor din natură.

În altă ordine de idei, se poate arăta că rezultatele măsurărilor sunt mai mult decât simple date. Ele constituie baza pentru comunicare, corectare, judecare, decizie şi acţiune în toate domeniile vieţii cotidiene, la toate nivelele în toate ţările dezvoltate industrial şi comercial. Încrederea în măsurările efectuate ne permite să ne asumăm

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

obligaţii, să îndeplinim responsabilităţi, să producem şi să schimbăm bunuri, să ne angajăm în schimburi comerciale, să ne supunem legilor şi să ne facem planuri. Un sistem de măsurare aplicat în mod consecvent este esenţial unei societăţi moderne *precum o limbă comună sau un sistem monetar* [11].

În cele mai multe societăţi organizate s-au dezvoltat sisteme de măsurare pentru a asigura integritatea şi acceptarea mutuală a măsurărilor fundamentale pentru existenţa civilă sau pentru scopuri economice. Cu cât societatea este mai complexă cu atât este mai larg domeniul claselor de măsurări şi cu atât sunt mai stringente cererile. Sistemul Internaţional de Măsurări care s-a dezvoltat în utlimii 120 de ani este cunoscut, cel puţin în linii mari, de cei mai mulţi oameni, dar sistemul complex şi în dezvoltare al infrastructurii care susţine măsurările practice este puţin cunoscut în cele mai multe ţări.

Sistemul de măsurări al fiecărei ţări prezintă aspecte istorice, tehnice, instituţionale, economice şi organizatorice pentru a corela metrologia ştiinţifică şi etaloanele primare (sau standardele de măsurare primare) pentru măsurările practice. Nu există două sisteme de măsurări naţionale identice în totalitate şi nu există un sistem de "cel mai bun". Fiecare ţară trebuie să-şi dezvolte, în acord cu propriul cadru istoric, economic şi instituţional, mecanismele pentru satisfacerea problemelor sale de măsurare pe viitor. În ciuda diversităţii culturale şi sociale, există un număr mic de principii, precum transparenţa, nesusceptibilitatea la fraudă, echitatea şi cinstea, pentru care toate ţările luptă în continuare. În plus, două principii suplimentare sunt deosebit de importante [1]:

(1) Potrivirea cu scopul (corespunzător utilizării). Aceasta se referă la faptul că măsurările efectuate trebuie să fie potrivite pentru scopul utilizării. El presupune un nivel corespunzător de acurateţe pentru scopurile practice în care se vor folosi aceste măsurări.

(2) Măsurările trebuie să fie ceea ce semnifică a fi.

Acest principiu fundamental - prea rar enunţat - înseamnă mai mult decât faptul că o valoare numerică a fost obţinută în mod onest şi scrupulos. Măsurările nu sunt simple valori numerice caracterizate prin unităţi de măsură. Dacă o unitate oficială adecvată într-o măsurare nu reprezintă ceea ce trebuie să reprezinte atunci nu există nici o măsurare şi nici alte raţionamente pe baza cărora să o putem compara cu alte măsurări în aceeaşi unitate. Un ţel fundamental pentru orice sistem de măsurără este ca măsurările să se bazeze pe unităţi de măsură comune, căci doar pe această cale măsurările pot fi exprimate în moduri comparabile, în general, fără a fi afectate prin întâmplare de timp, loc, mediu şi influenţe de care utilizatorii măsurărilor pot fi surprinşi.

Există trei componente de bază ale unui sistem naţional de măsurări şi moduri variate în care ele interacţionează, justificând multe din caracteristicile unice ale sistemelor de măsură naţionale individuale. Aceste componente sunt [11]:

(1) Metrologia fundamentală sau ştiinţifică, care este, de obicei, susţinută de un institut naţional de măsurări care păstrează etaloanele primare ale ţării şi desfăşoară activităţi de cercetare fundamentale în metrologie.

(2) Metrologia industrială preocupată de rolul măsurărilor şi răspândirea lor în industrie, întinderea utilizării în industrie a etaloanelor primare păstrate de Institutul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Național de Măsurări. Aceasta este adesea realizată prin intermediul laboratoarelor de calibrare acreditate în conformitate cu standardele recunoscute pentru laboratoare de calibrare competente și eficiente.

(3) Metrologia legală, care se referă la măsurările efectuate și folosite în scopuri legale și controlul sau supravegherea acestora și intră în responsabilitatea unei autorități de metrologie legală națională, care lucrează foarte apropiat de celelalte două componente ale sistemului național de măsurări.

1.5. Cantități, unități de măsură și etaloane

Conceptul de "unități de măsură" este fundamental pentru științe cantitative, așa cum conceptul de "număr" este fundamental pentru aritmetică. El este un element lingvistic de bază cu care se exprimă și se comunică cunoașterea cantitativă a unui obiect particular sau a unui fenomen.

Orice cantitate (marime) fizică poate fi exprimată ca o valoare numerică multiplicată cu o anumită unitate. Exprimarea rezultatelor științifice cantitative în termeni de cantități fizice alcătuite din valori numerice și unități de măsură are un avantaj enorm: asigură ca declarațiile/principiile generale și reprezentările științelor să fie invariabile față de alegerea unităților de măsură. Oameni diferiți și izolați pot folosi unități de măsură diferite și măsurările lor individuale pot să nu fie comparabile în mod direct de la o persoană la alta, dar atâta timp cât fiecare folosește consecvent propriul sistem de unități, toți vor găsi aceeași relație/ecuație prin măsurările lor. Totuși , există posibilitatea (chiar dacă este complexă) de a transforma orice rezultat al unei măsurări numerice individuale dintr-un sistem de unități în echivalentul lui în alt sistem.

Cu alte cuvinte, reprezentarea unei legi științifice este invariabilă față de cadrul referinței. Această invariabilitate este cheia pentru selectarea unui sistem de unități comun, care să depindă de timp, loc sau alte influențe particulare de care utilizatorii măsurărilor pot fi suprinși.

Selectând, ca bază pentru definirea unităților de măsură constantele fizice fundamentale invariabile, care nu se schimbă și fenomene fizice legate între ele prin relații invariabile, constanța unităților de măsură va fi dependentă (legată) de invarianța constantelor fizice fundamentale. Doar dacă "constantele" fundamnentale vor varia, va varia și baza pe care s-au realizat măsurările practice. Aceasta trebuie să fie subiectul celei mai atente alegeri.

Unitățile de măsură sunt rezumate/prescurtate printr-un nume; ele sunt concepte definite prin convenție. Unitățile de măsură sunt concepute ca niște cantități de același tip cu cantitățile pe care le exprimă, dar s-a selectat, prin convenție, o anumită cantitate care să permită exprimarea altor cantități de același fel într-o manieră numerică consecventă.

Etaloanele nu sunt identice cu unitățile de măsură. Unitățile de măsură sunt niște concepte cu nume, iar etaloanele sunt obiecte materiale, instrumente și proceduri care reprezintă o unitate în mod material. Realizarea practică, materială a unei unități de măsură poate fi realizată însă cu un grad fix de incertitudine (așa cum orice triunghi echilateral desenat în nisip poate doar aproxima omologul conceptual Euclidian echilateral).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Unitatea de măsură acceptată internaţional, pentru masă, kilogramul, este unica excepţie rămasă (temporar), pentru care unitatea de măsură este încă definită în termenii unui prototip unic, care reprezintă unitatea de măsură în mod exact şi conform definiţiei. Dacă masa prototipului variază (de exemplu, ca urmare a absorbţiei de gaze), rămâne, prin definiţie exact aceeaşi reprezentare a valorii unităţii de măsură. Această perspectivă nesatisfăcătoare a variabilităţii/posibilităţii de variere a unicului prototip este un dezavantaj major, comparativ cu unităţile de măsură definite în termenii unor constante fizice fundamentale şi care pot fi realizate prin operaţii de măsură a unor fenomene fizice invariabile. Se lucrează la înlocuirea prototipului unic internaţional pentru masă cu un standard intrinsec.

Existenţa conceptului de unitate de măsură ne permite să dăm valori numerice unor cantităţi fizice şi să le exprimăm prin operaţii de comparare cu unitatea de măsură. Totuşi, existenţa etaloanelor materiale ne permite, în prezent, să depăşim operaţia fizică de măsurare - ea dă consistenţă materială ideii, ceea ce în practică înseamnă că putem repartiza în mod consecvent valori numerice cerute care reprezintă cantităţi în obiecte particulare, fenomene, evenimente.

1.6. Caracteristici importante ale procesului analitic de măsurare

Procesele de măsurare au fost studiate extensiv atât din punct de vedere experimental cât şi statistic. Controlul statistic al calităţii produselor industriale îşi are originea în lucrarea lui Shewart [11], care a introdus conceptul de schemă de control cu peste 70 de ani în urmă. În 1946, Wernimont [12] a aplicat schemele de contro' la analiza chimică. Ampla dezvoltare a tehnologiei industriale şi spaţiale după al doilea război mondial a dus la o cerinţă nemaiântâlnită pentru o tehnologie mai bună a măsurării. În perioada 1945-1965, mulţi membrii ai conducerii Biroului Naţional de Standarde al SUA (NBS) au depus eforturi considerabile pentru evaluarea sistematică a parametrilor statistici critici care descriu procesele de măsurare incluzând precizia, eroarea sistematică şi acurateţea. De asemenea, au fost dezvoltate o serie de concepte statistice importante utilizate în design-ul experimental, în testarea de laborator, descrierea unei relaţii funcţionale şi evaluarea datelor experimentale. NBS Special Publication 300 conţine o colecţie de peste 30 lucrări acoperind aceste noţiuni împreună cu un set excelent de referinţe generale despre ştiinţa măsurării şi statisticii [13]. În particular, relevante pentru analiza chimică sunt următoarele lucrări conţinute în acest material de referinţă.

1. Cele două lucrări ale lui Eisenhart referitoare la precizia şi acurateţea sistemelor de calibrare a instrumentelor şi expresia incertitudinilor rezultatelor finale;

2. O serie de lucrări ale lui W. J. Youden referitoare la incertitudinea în calibrare, drift experimental, design experimental şi testări interlaboratoare;

3. Lucrarea lui M. A. Notrella despre planificarea experimentelor;

4. Lucrarea lui J. Mandel şi T. W. Lashey despre evaluarea interlaboratoare a metodelor test;

5. Lucrarea despre acurateţea în analiza chimică utilizând curbele liniare de calibrare, a lui J. Mandeal şi F. J. Linning.

Shewart [14] a enunţat conceptul fundamental conform căruia toate procesele de măsurare constau din două aspecte operaţionale descrise ca fiind unul calitativ şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

celălalt cantitativ. Aspectul cantitativ al măsurării necesită un tip de scală, care este utilizată pentru a atribui o valoare numerică unei proprietăţi a unui material, cum ar fi concentraţia unui anumit element. Aspectul calitativ al măsurării constă dintr-o metodă sau un procedeu pentru a aplica scala proprietăţii ce se măsoară. Rezultatul final al aplicării unei metode plus o scală este de a obţine o valoare numerică pentru proprietatea considerată prin intermediul unei relaţii măsurare-proprietate [15].

Scopul acestei secţiuni nu este cel de a prezenta o discuţie detaliată implicând analiza statistică a datelor experimentale ci de a evidenţia conceptele cheie ale măsurărilor necesare stabilirii valabilităţii datelor analitice şi, în particular, de a stabili acurateţea la o scară internaţională. Un obiectiv important al lucrării citate mai sus este dezvoltarea sistemelor de măsurare pe perioade mari de timp şi la distanţe geografice mari. Aceasta a condus la conceptul de compatibilitate a măsurării. Dacă măsurările sunt utile în comunicări de profil economic sau ştiinţific între două sau mai multe părţi, atunci părţile diferite trebuie să cadă de acord asupra rezultatelor măsurărilor şi asupra sensului numerelor asociate cu măsurarea [16-18]. Această concordanţă ar trebui să ia în considerare orice imprecizie în exactitatea din procesul de măsurare considerat. Hunton [19], într-o extindere a lucrării sale anterioare [3, 4], definind conceptul de Sistem Naţional de Măsurare, a citat de asemenea, importanţa compatibilităţii măsurărilor şi a descris rolul general al materialelor de referinţă în atingerea comparabilităţii.

Pentru ca un proces de măsurare să aibă sens, datele obţinute trebuie să fie precise şi fără eroare sistematică, în concordanţă cu cerinţele finale de incertitudine. Ca atare, vom defini o măsurare exactă ca fiind precisă şi fără eroare sistematică, iar sistemele de măsurare exacte trebuie să fie compatibile. Cerinţe în plus pentru procesele de măsurare, cum ar fi: domeniu dinamic larg de măsurare, sensibilitate ridicată sau operarea rapidă sunt, de asemenea, de dorit. Oricum, asemenea cerinţe nu sunt necesare în obţinerea acurateţei ci, mai curând, reprezintă consideraţii practice. Dacă un sistem de măsurare este exact, valorile numerice obţinute pentru proprietăţile măsurate sunt "valori reale" în cadrul incertitudinii proceselor de măsurare utilizate.

Valoarea adevărată determinată prin procese de măsurare este notată de către Dorsey şi Eisenhan ca "quaesitum" şi a fost discutată pe larg în lucrarea lor despre măsurări absolute [22]. O definiţie operaţională pragmatică a "valorii reale" a unei proprietăţi este valoarea determinată prin metode precise de măsurare care sunt lipsite de erori sistematice, adică prin metode exacte. Asemenea valori, în final, trebuie să fie trasabile experimental cu unităţi de bază ale măsurărilor, cum ar fi masa, lungimea şi timpul.

S-a arătat mai sus că în zilele noastre se acţionează în scopul dezvoltării sistemelor de măsurare, care să permită comunicarea pe perioade mari de timp şi acoperirea unor mari spaţii geografice, lucru care a făcut necesară compatibilitatea măsurărilor. Pentru obţinerea compatibilităţii măsurărilor şi transferul acurateţei între două sau mai multe laboratoare [16, 17, 19] există un număr de căi diferite dintre care pot fi amintite [13]:

a) Service-urile de calibrare. În acest tip de sistem de măsurare, un laborator central (primar) de standarde, cum ar fi NBS, calibrează instrumente sau alte obiecte trimise de alte laboratoare din circuitul de măsură. Instrumentele calibrate sunt apoi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

returnate pentru utilizare ca standarde "secundare". În acest mod este stabilită o anumită ierarhie a laboratoarelor de standarde primare şi secundare la transferul acurateţei de la laboratoarele de standarde primare la o instalaţie de teren izolată. Modul de service de calibrare pentru obţinerea compatibilităţii măsurărilor s-a dovedit a fi util în particular, pentru transferarea măsurărilor fizice cum ar fi a celor de lungime, masă, volum, potenţial, frecvenţă şi intensitate a câmpului magnetic.

b) Date standard de referinţă. Acest mecanism pentru transferul acurateţei utilizează date evaluate critic ale proprietăţilor materialelor sau sistemelor bine caracterizate. Dacă datele de referinţă sunt disponibile împreună cu materialele bine caracterizate, procedee de preparare şi metode de măsurare, utilizatorul poate reproduce măsurările originale. De exemplu, măsurările de temperatură pot fi făcute compatibile prin utilizarea datelor de referinţă definind punctul de topire al substanţelor pure. Puritatea materialului este crucială în astfel de aplicaţii. Programul de Date Standard de Referinţă al NBS a fost autorizat de congresul SUA de a coordona producerea şi desemnarea la scară naţională a datelor fizice şi chimice evaluate critic. În colaborare cu Societatea Americană de Chimie şi Societatea Americană de Fizică, acest program publică un Jurnal de Date Fizice şi Chimice de referinţă conţinând calcule critice de date.

c) Semnale standard de referinţă. Un mecanism foarte eficient pentru atingerea compatibilităţii măsurărilor interlaboratoare pentru parametrii ca timp sau frecveţă este utilizarea de semnale exacte, stabile generate de o sursă centrală (de exemplu, în SUA staţia radio NBS WWW din Boulder Colorado). Numărul parametrilor de măsură care să fie compatibili prin acest mod este evident limitat.

d) Materiale de referinţă. A patra cale de a obţine compatibilitatea o constituie utilizarea materialelor de referinţă ca devize de transfer. În contextul compatibilităţii măsurărilor, un material de referinţă se consideră a fi orice material, deviz sau sistem fizic pentru care valori numerice definitive pot fi asociate cu proprietăţi specifice şi care se foloseşte la calibrarea unui proces de măsurare. În acest sens, materialul de referinţă ar putea fi un set de mase pentru măsurări de masă, un sistem chimic care emite o cantitate exactă şi reproductibilă de substanţă (de exemplu, un generator de gaz) sau un aliaj metalic stabil omogen conţinând, de exemplu o cantitate cunoscută de crom. Prin utilizarea materialelor de referinţă compatibile în domeniul analizei chimice poate fi atinsă comparabilitatea foarte uşor când materialele de referinţă sunt în schimb componente ale unui sistem, de măsurare perfect compatibil integrat, care utilizează metode exacte şi un bun control de calitate al măsurărilor.

e) Metode de referinţă. Metodele de referinţă furnizează un mecanism adiţional pentru atingerea compatibilităţii măsurărilor. O metodă de analiză de referinţă este o metodă care şi-a demonstrat riguros acurateţea prin validare experimentală. Metodele de referinţă sunt utilizate tot mai mult în legătură cu materialele de referinţă pentru a asigura compatibilitatea măsurărilor.

În cele ce urmează sunt prezentate o serie de definiţii şi scurte descrieri a unor termeni şi concepte care vor fi utilizaţi pe larg în această lucrare.

Materiale de referinţă primare: Termenul de materiale de referinţă este utilizat pentru a descrie o clasă generică de materiale omogene, stabile, bine caracterizate, produse în cantitate mare şi având una sau mai multe proprietăţi fizice sau chimice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determinate experimental cu incertitudini stabilite ale măsurărilor. Materialele de referinţă primare sunt materiale de referinţă având proprietăţile confirmate de un laborator naţional de standarde recunoscut de o agenţie de standarde cum ar fi NBS în SUA sau National Physical Laboratory în Anglia. Materialele de referinţă primare sunt confirmate utilizând cele mai exacte şi fiabile tehnici de măsurare existente, constând în necesitatea utilizării finale. Organizaţii internaţionale şi ISO au recomandat utilizarea termenului de "material de referinţă certificat" împreună cu abrevierea CRM pentru a descrie materialele de referinţă primare. Astfel, în SUA materialele standard de referinţă (SRM) sunt materiale de referinţă primare confirmate de către NBS.

Materiale de referinţă secundare. Deosebirea între materialele de referinţă primare şi cele secundare este oarecum arbitrară şi cel mai bine realizată în termenii utilizării finale. Materialele de referinţă secundare sunt considerate, în general, a fi produse de organizaţii comerciale sau de către laboratoare individuale pentru utilizarea directă ca standarde de lucru. Standardele de lucru pot fi apoi utilizate pentru a evalua modificări mici în procedeele analitice pe o bază zilnică. În multe cazuri, materialele de referinţă secundare sunt raportate la SRM sau la alte materiale de referinţă primare. De exemplu, NBS eliberează SRM-uri pentru utilizare în analiza clinică, de exemplu, colesterol, acid uric, glucoză. Acestea sunt, în general, materiale de înaltă puritate livrate în stare cristalină sau sub formă solidă. Mulţi furnizori de materiale medicale comerciale utilizează SRM-urile NBS ca standarde primare de calibrare pentru a controla producţia materialelor de referinţă secundare în care constituentul de interes este prezent într-o matrice de ser. Colegiul American al Patologilor (CAP) produce, de asemenea, materiale de referinţă secundare pentru utilizarea în programele de studiu de laborator. O lucrare a lui Hansen [23] descrie relaţia soluţiilor de referinţă CAP în raport cu SRM-urile NBS.

Un material de referinţă primar este produs, în mod normal, de un laborator naţional de standarde sau de alte organizaţii având autoritatea legală de a elibera asemenea materiale. Materialele de referinţă primare sunt produse, în general, în cantităţi mult mai mici decât materialele de referinţă secundare şi sunt dezvoltate, de obicei, pentru utilizarea în operaţii de teren zilnice de volum mare unde costul de operare redus şi exactitatea moderată sunt considerate importante. Materialele de referinţă primare sunt folosite acolo unde acurateţea este cea mai importantă cerinţă neinteresând costul. La NBS, SRM-urile sunt confirmate utilizând metode definitive de analiză oricând este posibil, şi în multe cazuri produc baza de acurateţe pentru dezvoltarea metodelor de referinţă.

Unităţi de măsură fundamentale. Oricine a avut ghinionul de a fi implicat simultan în două curse diferite în fizică şi/sau chimie în care se utilizau două sau mai multe sisteme de unităţi diferite, poate realiza confuzia ce apare în încercarea de a comunica simultan în două limbi ştiinţifice diferite. În principiu, atâtă timp cât ambele sisteme de unităţi produc scale de măsură logice (consecvente) ele pot fi raportate cu exactitate una la alta prin ecuaţii matematice exacte. În practică, comunicarea ştiinţifică va fi considerabil mai efectivă dacă fiecare utilizează acelaşi sistem de unităţi de măsură. Majoritatea naţiunilor lumii au ajuns la acordul de a utiliza "Sistemul Internaţional de Unităţi", abreviat SI şi numit uzual "Sistemul metric".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sistemul de unităţi SI include cele 7 unităţi fundamentale pentru masă, lungime, timp, intensitate a curentului electric, temperatura termodinamică, intensitate luminoasă şi cantitate de substanţă. Utilizând ecuaţiile de bază ale legilor fizicii, pot fi descrise aproximativ 50 de unităţi de măsură derivate în termenii unităţilor fundamentale. Unităţile de măsură derivate împreună cu unităţile fundamentale, formează baza altor parametrii de măsură experimentali care, normal, sunt determinaţi în laboratoare de fizică şi chimie (de exemplu, absorbanţă, secţiune nucleară, pH, etc.). Nu este însă mereu posibil să raportezi parametrii determinaţi experimental la unităţile fundamentale fără a face aproximaţii mari sau de a utiliza şi ecuaţii inexacte. Aceste aproximaţii pot duce la incertitudini mari în determinarea parametrilor experimentali şi introducerea erorilor sistematice.

Metode definitive. Dorsey şi Erhart, în lucrarea lor devenită clasică, referitoare la măsurările absolute [22], au postulat următoarele: "printr-o măsurare absolută a unei cantităţi fizice, cum ar fi viteza luminii, se înţelege determinarea valorii unei cantităţi în termenii unităţilor de măsură fundamentale semnificative de lungime, masă, timp, etc., şi a acelor parametrii constanţi care caracterizează sistemul de ecuaţii teoretice acceptat ce conectează o serie de cantităţi pertinente". Analog, în domeniul analizei chimice, o măsurare absolută a unei proprietăţi chimice cum ar fi compoziţia este făcută în general printr-o metodă (instrumentală sau manuală) în care proprietatea de interes este fie evaluată direct în termenii unităţilor fundamentale, sau raportată indirect la unităţile fundamentale, printr-o ecuaţie matematică exactă.

Multe dinre metodele chimice de analiză bazate pe asemenea tehnici ca gravimetria sau coulometria cad pe definiţie.

Metode definitive ale analizei chimice sunt acelea care au o bază teoretică bine descrisă şi fundamentată, de fapt, ele au fost evaluate experimental astfel încât rezultatele date au erori sistematice neglijabile şi au grade înalte de precizie. Asemenea metode cu fiabilitate înaltă, dau "valori reale" şi astfel sunt analoagele chimice ale metodelor fizice absolute descrise de către Dorsey şi Eisenhart. Ele sunt cele mai exacte metode disponibile de a măsură o proprietate chimică dată. Termenul "metodă definitivă" a fost utilizat de către Young [24] în sensul descris aici, aplicând în analiza chimică unele dintre aceste concepte ale compatibilităţii măsurărilor.

Metodele definitive furnizează baza fundamentală pentru acurateţe în analiza chimică. Asemenea metode necesită, de obicei, personal cu înaltă calificare şi sunt consumatoare de timp precum şi scump de realizat. Astfel, ele sunt, în general, neeconomice pentru utilizare pe teren. Două exemple excelente susţinând dezvoltarea metodelor definitive sunt trecute în revistă de către Cali şi Reed [25]. Aceste două metode definitive sunt: "determinarea calciului din ser prin spectrometrie de masă cu diluţie izotopică (IDMS)" dezvoltată de către Moore şi Machlan [26] şi "determinarea energiei de combustie a acidului benzoic în termeni de unităţi electrice" dezvoltată de către Churney şi Armstrong [27]. Aplicarea metodei definitive IDMS la determinarea Pb, U, Th şi Ta în SRM-uri NBS pentru urme de elemente din sticlă este descrisă de către Barnes şi colaboratorii [28]. În cazul metodei IDMS pentru analiza anorganică de urme, concentraţia probelor necunoscute se poate raporta la masa reală a soluţiei contaminate şi fracţia atomică izotopică a contaminării şi proba necunoscută, după cum s-a măsurat prin spectrometrie de masă utilizând următoarea ecuaţie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\text{Concentratia probei} = \frac{W_{sp}C(A_{sp} - RB_{sp})}{BR - A} \cdot \frac{M}{W_s}$$

unde: W_{sp} = masa soluţie contaminate, exprimată în grame;

C = concentraţia contaminantului, în μmol/g soluţie;

A_{sp} = fracţia atomică a izotopului A în contaminare;

B_{sp} = fracţia atomică a izotopului B în contaminare

A = fracţia atomică a izotopului A în probă

B = fracţia atomică a izotopului B în probă.

În termeni de exactitate, puterea tehnicii IDMS rezultă din faptul că manipulările chimice sunt efectuate pe o bază directă de masă, iar determinările spectrometrice de masă implică mai curând rapoarte izotopice decât determinări izotopice absolute, înlăturând necesitatea corecţiilor instrumentale. Astfel, erorile sistematice sunt esenţial eliminate. Această tehnică rezultă direct şi automat în determinarea parametrilor experimentali ai unităţilor fundamentale de măsurare.

Incertitudinea mică de măsurare obţinută cu această tehnică este ilustrată prin măsurarea urmelor de uraniu în sticla SRM citată anterior. Incertitudinea relativă a măsurărilor IDMS a fost mai mică de 0,25 % pentru concentraţii de uraniu în domeniul 0,8-460 μg/g şi doar 1,8 % la o concentraţie de uraniu de 0,07 μg/g. În acest caz, incertitudinile includ imprecizia metodei, posibile erori sistematice necunoscute şi variabilitatea materialului.

Metode de referinţă. Cali şi colaboratorii [16, 18] au definit o metodă de referinţă ca fiind o metodă a cărei acurateţe a fost demonstrată prin compararea directă cu o metodă definitivă sau cu un material primar de referinţă. Metodele de referinţă reprezintă una din componentele cheie ale unui sistem de măsură chimic şi reprezintă mecanismul primar pentru transferul acurateţei unei metode definitive sau a unui SRM la utilizarea largă pe teren. Întrucât metodele de referinţă, cum sunt metodele definitive, pot fi moderat sofisticate, ele pot să nu fie mereu acceptate pentru utilizarea de rutină pe teren când timpul şi costul sunt consideraţi importanţi.

Dezvoltarea continuă şi validarea metodelor practice de analiză sunt potrivite pentru scopul lor într-un anumit domeniu, sunt vitale pentru progresul, nu numai al chimiei analitice, ci mult mai important, pentru progresul ştiinţelor moderne, al tehnologiei, comerţului şi industriei. Dezvoltarea şi validarea metodei depinde în mod hotărât de disponibilitatea etaloanelor analitice.

Metodele de referinţă sprijină măsurările chimice practice prin faptul că permit producerea de etaloane cu care să se asigure gradul de validare şi control metrologic necesar pentru asigurarea şi încrederea în măsurările făcute prin metode mult mai comode, corespunzătoare circumstanţelor de pe teren.

Metodele de referinţă primare pot fi descrise complet probabilistic; poate fi calculat rezultatul în termeni de unităţi SI. Ele sunt specifice pentru substanţe şi materiale particularizate sau clase de materiale şi valorile tuturor influenţelor datorate variabilelor şi corecţiilor, inclusiv ale celor care depind de alte specii chimice sau matrice, pot fi calculate cu o probabilitate corespunzătoare. Rezultatele unei măsurări

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

printr-o metodă de referinţă primară este o valoare care poate fi acceptată fără referire la alte metode de măsură pentru aceeaşi cantitate.

Exemple de metode de referinţă primare care pot exista de sine stătător şi care pot produce valori exprimate în SI pentru domenii specifice de analiză sunt: gravimetria, titrimetria, coulometria şi spectrometria de masă cu diluţie izotopică. Dintre acestea, spectrometria de masă cu diluţie izotopică posedă un potenţial semnificativ ca metodă de referinţă primară în multe zone de analiză şi este capabilă de măsurări directe în termeni de unităţi SI pentru cantităţi de substanţe mici şi bine determinate de intervalul de încredere.

O analiză complet transparentă a procesului prin spectrometrie de masă cu diluţie izotopică şi a surselor de neîncredere este posibilă şi metoda poate fi folosită pentru un interval foarte mare de concentraţii, analiţi şi matrici şi reduce în mod efectiv măsurările chimice complicate la un proces fizic de măsurare simplu, bine caracterizat. Spectrometria de masă cu diluţie izotopică întruneşte condiţiile pentru o metodă de măsurare de referinţă primară, capabilă să facă măsurări absolute care pot forma baza pentru infrastructura de propagare pentru sisteme de măsurare practice. O cerinţă cheie pentru spectrometria de masă cu diluţie izotopică de a realiza această posibilitate într-un mod practic este cea de furnizare adecvată de materiale de referinţă izotopice corespunzătoare, utile ca etaloane pentru facilităţile spectrometriei de masă.

Ca şi SRM-urile, şi în multe cazuri în asociere cu SRM-urile, metodele de referinţă pot fi utilizate pentru a dezvolta şi/sau verifica metodele de teren, a evalua materialele de referinţă secundare şi a controla acurateţea procedeelor de asigurare a calităţii.

Metode de teren. Acest termen desemnează orice metodă de analiză chimică utilizată într-o aplicaţie ce impune efectuarea unui număr mare de măsurări individuale, pe o bază de rutină. În laboratoarele analitice moderne, asemenea măsurări se fac, de obicei, de către un tehnician utilizând sisteme instrumentale capabile să furnizeze date de precizie ridicată (dar nu neapărat exacte). Multe dintre aceste metode utilizează metode comparative şi astfel necesită utilizarea materialelor de referinţă pentru a corecta erori sistematice inerente tehnicii. Exemple de metode de teren sunt cele care folosesc spectrometrele multielement de raze X utilizate în mod obişnuit în laboratoarele de control al calităţii industriale şi analizoarele spectroscopice multielement automate utilizate în laboratoarele clinice.

Trasabilitatea este un termen tot mai utilizat, în special, în domeniul reglementărilor. În esenţă trasabilitatea implică asigurarea transferului acurateţei şi/sau preciziei de la unul la altul dintre componenţii sus menţionaţi ai sistemului de măsură. De exemplu, o metodă de teren ar trebui demonstrată că este trasabilă cu o metodă de referinţă iar o metodă de referinţă trebuie demonstrat că este trasabilă cu o metodă definitivă. Cerinţele exacte şi procedeele necesare pentru a asigura trasabilitatea depind de problema specifică căreia îi sunt adresate. Un număr de protocoale de trasabilitate sunt disponibile curent şi sunt dezvoltate în continuare ca urmare a necesităţilor agenţiilor de reglementări. Unele dintre acestea vor fi descrise mai târziu. Fiecare laborator sau organizaţie pornind de la un nivel spre următorul în ierarhia măsurării se presupune a fi capabil să demonstreze trasabilitatea măsurărilor sale nivelului superior următor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dezvoltarea protocoalelor de trasabilitate bine definite care vor asigura transferul propriu al exactităţii este o procedură necesară, dar nu totdeauna simplă.

1.7. Abordarea sistemelor de măsurare a componentelor

1.7.1. Ierarhia metodă de măsurare/ material de referinţă

Foarte mult a fost scris depre necesitatea abordării unui "sistem" pentru a obţine măsurări compatibile la scară naţională sau internaţională. Multe din referinţele citate anterior discută în profunzime diferitele concepte de sisteme pentru obţinerea compatibilităţii măsurărilor. Cali şi colaboratorii [29, 30] şi alţi membrii ai NBS [16, 18, 25] au aplicat aceste concepte, în particular, la analiza clinică şi la analiza chimică de urme. În ceea ce priveşte analiza chimică, abordarea sistemelor în măsurarea compatibilităţii poate fi descrisă cel mai bine în termenii a şase componenţi tehnici ai unui sistem de măsură bazat pe acurateţe. Aceste componente, care au fost definite anterior, sunt:

1. unităţi de măsură fundamentale;
2. metodele definitive de măsură;
3. materialele de referinţă primare;
4. metodele de măsurare de referinţă
5. materialele de referinţă secundare;
6. metodele de măsurare pe teren.

Pentru utilizarea adecvată a acestor componente distincte, rapid identificabile ale sistemelor de măsurare chimică, există, de asemenea, o necesitate esenţială pentru procedee de asigurare a calităţii, adecvate interlaborator interne şi interlaborator externe. Relaţiile dintre fiecare component în acest circuit idealizat de măsură bazat pe acurateţe sunt prezentate în figura 1.3. [13].

Figura 1.3. ilustrează schematic un sistem ierarhic al metodelor analitice de măsură şi al materialelor de referinţă, fiecare cuplat unul cu altul în maniera prezentată. Funcţia fiecărui component (I la VI) este aceea de a transfera acurateţea nivelului imediat inferior lui şi de a furniza trasabilitatea măsurărilor în sistemul global. Această schemă reprezintă un sistem ideal care, oricum, aproximează bine un număr de sisteme operative în SUA. După cum s-a procedat, de la vârf către bază, cerinţele de acurateţe scad la extinderea eficienţei crescute a măsurării. Într-un asemenea sistem, o cerinţă de exactitate de 5-10 % a unei metode tipice de teren va impune ca acurateţea metodei de referinţă să fie în domeniul 1-3 %. Metoda definitivă şi materialul de referinţă primar trebuie să aibă o acurateţe în domeniul 0,1-1 %.

1.7.2. Utilizarea doar a preciziei

În principiu, materialele de referinţă şi metodele "standardizate" pot fi utilizate pentru a atinge compatibilitatea de măsurare doar pe baza preciziei [17] dacă toate laboratoarele dintr-un circuit utilizează metode de măsurare şi materiale de referinţă identice. Acest lucru este reprezentat schematic în figura 1.4. Toate laboratoarele (de la A la D) dintr-un circuit utilizează aceleaşi metode de măsură şi aceleaşi materiale de referinţă. Laboratoarele din circuit (de la A la D) pot utiliza materiale de referinţă omogene şi metode analitice având erori sistematice inerente dar precizie bună şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultatele măsurărilor concordă. Tranzacţiile de vânzare-cumpărare şi schimbul de date ştiinţifice pot fi importante putându-se realiza între laboratoarele de la A la D.

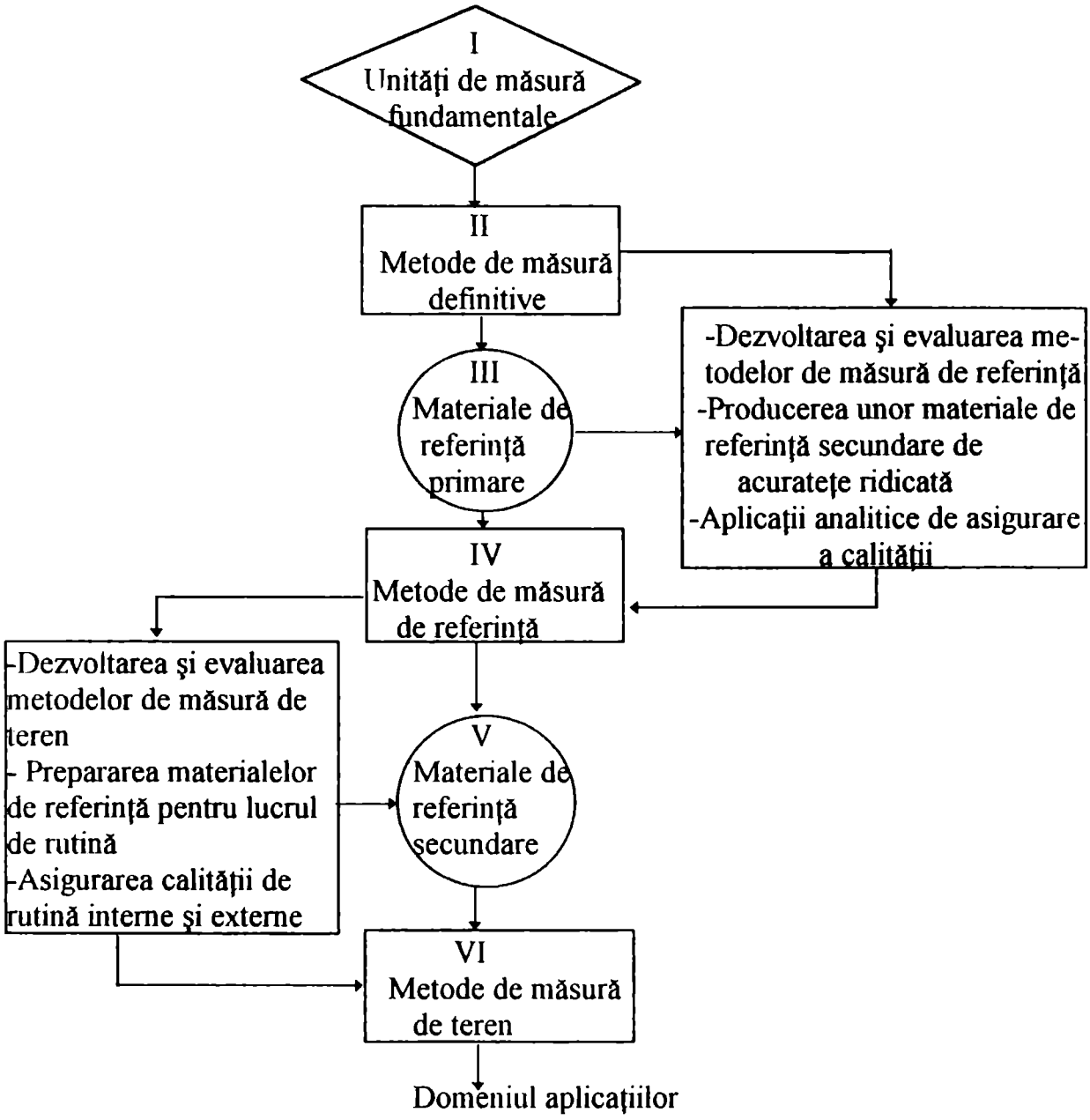
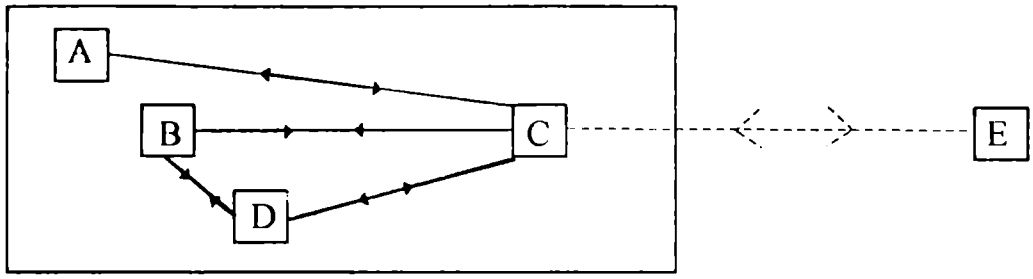


Figura 1.3. - Ilustrarea schematică a relaţiei dintre diferitele componente tehnice ale unui sistem de măsurare chimică "idealizat" bazat pe acurateţe [13].

Oricum, dacă unul dintre laboratoare trebuie să compare rezultatele cu un laborator din afara circuitului (de exmplu, C cu E) şi laboratorul din afară utilizează o metodă de măsură şi/sau un material de referinţă diferite, atunci compatibilitatea măsurărilor este greu sau imposibil de atins. Problema incompatibilităţii măsurărilor poate fi evitată, de obicei, prin utilizarea sistemelor de măsură pe bază de acurateţe în care toate metodele de măsură şi materialele de referinţă utilizate în circuit sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caracterizate riguros în termeni de acurateţe. Erorile sistematice sunt fie eliminate, fie se fac ajustări pentru a corecta asemenea erori.



- Toate laboratoarele (A-D) utilizează aceleaşi metode şi aceleaşi materiale de referinţă
- Astfel, compatibilitate în cadrul universului imediat al utilizatorului
- Ce se întâmplă când "C" încearcă să comunice cu "E" care utilizează metode şi materiale de referinţă diferite?

Figura 1.4. - Ilustrarea schematică a slabei compatibilităţi de măsurare ce poate fi asigurată prin utilizarea doar a precizie într-o reţea închisă de laboratoare [13].

1.7.3. Necesitatea asigurării calităţii măsurărilor

Deşi nu este scoasă în evidenţă explicit ca un component unic al sistemului de măsură ilustrat în figura 1.3., experienţa a arătat formal că procedeele de asigurare a calităţii sunt necesare dacă acurateţea trebuie menţinută mult timp în sistemele de măsurare. Aici există două tipuri fundamentale distincte, dar la fel de importante pentru procedeele de asigurare a calităţii măsurărilor utilizate pentru a stabili sau menţine precizia şi acurateţea în circuitele de măsurări chimice. Primul se referă la asigurarea calităţii interlaboratoare (internă) (IQA), când fiecare laborator individual menţine un set formal de protocoale experimentale şi statistice desemnat pentru a menţine precizia şi/sau acurateţea propriilor procese de măsurare. Asemenea programe de asigurare a calităţii implică, de obicei, utilizarea schemelor de control şi a probelor de referinţă folosite pentru control împreună cu modelele statistice pentru interpretarea datelor, după cum a fost descris de către Shewart [11] şi Wernimont [12].

Trebuie subliniat aici faptul că fără monitorizarea continuă şi atentă, procesele de măsurare tind să iasă de sub control statistic, adică îşi pierd previziunea. Fără controlul statistic al proceselor de măsurare în laboratoarele individuale, metodele de referinţă şi materialele de referinţă pot fi de valoare mică în stabilirea şi menţinerea acurateţei în circuitele interlaborator.

Deşi fiecare laborator individual trebuie să fie, în fond, responsabil pentru asigurarea calităţii propriilor măsurări, există un număr de mecanisme formale externe destinate să ajute laboratoarele în legătură cu asigurarea calităţii pe termen lung. Acestea au fost stabilite de diferite agenţii guvernamentale, societăţi profesionale şi organizaţii de standarde. Acestea sunt cunoscute, de obicei, ca programe de asigurare a calităţii interlaboratoare (externe) (EQA). În programe EQA, organizaţii sponsor furnizează, de obicei, un set de specimene test uniforme, bine caracterizate, sau materiale de referinţă, unui număr mare de laboratoare participante, pentru a fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

măsurate ca necunoscute. Laboratoarele participante analizează specimenele test şi *supun datele obţinute unei analize detaliate efectuată de sponsor. Apoi sponsorul* furnizează fiecărui laborator date statistice cantitative cum ar fi:

1) Precizia şi/sau acurateţea metodei utilizate de laboratorul participant;

2) Precizia şi/sau acurateţea datelor obţinute de alte laboratoare participante care au utilizat aceeaşi metodă;

3) Precizia şi/sau acurateţea tipurilor alternative ale metodelor utilizate la măsurarea aceloraşi proprietăţi.

4) Unele formulări referitoare, de obicei, la acceptabilitatea rezultatelor laboratorului individual, când se compară cu mediile grupului.

Ca exemple de programe mari de asigurare a calităţii interlaboratoare pot fi amintite acelea sponsorizate de organizaţii ca: Colegiul Patologilor Americani şi Agenţia de Protecţie a Mediului a SUA.

Existenţa metodelor definitive, a metodelor de referinţă şi a SRM-urilor furnizează un mecanism convenabil şi fiabil pentru stabilirea acurateţei specimenelor test utilizate în astfel de programe de asigurare a calităţii [29, 31].

Ierarhia metodă de măsură/material de referinţă ilustrată în figura 1.3. este desemnată a furniza ceea ce Cali [18, 25] numea "o abordare a sistemelor pentru măsurări exacte", prin care acurateţea unei măsurări în domeniu poate fi stabilită riguros, şi, în fond, urmărită la metode definitive de analiză, care în schimb sunt evaluate experimental în termeni ai incertitudinii inerente în determinarea unităţilor fundamentale de măsură.

O serie de fapte trebuie subliniate aici. Astfel, materialul de referinţă standard (SRM) şi metodele de referinţă joacă un rol important în transferarea acurateţei de la un laborator central de standarde pe teren. Oricum, aceste două componente singure nu sunt suficiente pentru a asigura acurateţea în întregul sistem.

Lanţul de măsurări ilustrat în figura 1.3. este doar atât de tare cât legătura sa cea mai slabă. Materialele secundare de referinţă de înaltă calitate, metode de teren fiabile ca şi programe interne şi externe bune pentru asigurarea calităţii sunt necesare pentru asigurarea acurateţei sistemului global. Este responsabilitatea finală a chimiştilor individuali şi a managerilor de laborator să asigure că măsurările efectuate în laboratoarele lor sunt cuplate efectiv în diferitele componente tehnice ale întregului sistem de măsură. Aceasta ridică problema rolului diferitelor sectoare private şi a organizaţiilor guvernamentale care constituie componentele organizaţionale ale unui sistem de măsură şi ceea ce pot face ele pentru a asista laboratoare individuale de testare în obţinerea acurateţei.

1.7.4. Rolul organizaţiilor publice şi a sectorului privat

Dacă operarea majorităţii organismelor private şi guvernamentale în domeniul standardelor de măsurare în SUA a fost de a fi descrise printr-un singur cuvânt, atunci el va fi: voluntar. Cu puţine excepţii (cum este reglarea maselor şi măsurărilor fundamentale de către agenţi fundamentali de stat) dezvoltarea specificaţiilor materiale şi de producţie, a metodelor analitice standardizate şi a materialelor de referinţă în SUA este efectuată de către aşa numitul "sistem voluntar de standarde". În general, specificarea materialelor şi metodelor de măsurare atinge statutul legal sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sunt făcute obligatoriu doar când sunt incorporate în contracte între producători şi consumatori. Acest mod de operare al sistemelor de măsurare în SUA este destul de diferit de cel al altor naţiuni unde utilizarea specificaţiilor, a metodelor analitice sau chiar a materialelor de referinţă poate fi mandatată prin lege. Doar în ultimii ani cerinţele sistemului de măsurare au devenit obligatorii în SUA, ca rezultat al legislaţiei cum este cea de asigurare a siguranţei protecţiei consumatorilor. Astfel, agenţii federale cum ar putea fi Agenţia de Protecţie a Mediului, Administraţia Medicamentelor şi Alimentelor, Centrul pentru Controlul Bolilor, Comisia pentru Siguranţa Produselor şi Consumatorilor şi Departamentul Transporturilor, au responsabilităţi legislative curente pentru asigurarea fiabilităţii măsurărilor în domeniile centrale ale misiunilor de reglare. Pot fi citate numeroase exemple pentru stabilirea regulilor şi reglementărilor care implică analiza chimică şi necesită utilizarea metodelor analitice specifice [32, 33]. În ultimii ani, agenţiile de reglare cer utilizarea materialelor de referinţă standard primare şi secundare împreună cu metodele analitice standardizate. În faţa Congresului SUA, legislaţia poate adăuga alte cerinţe de reglementare pentru sistemele de măsurare chimică.

În ciuda recentelor orientări spre creşterea reglementării legale, procesul de standardizare a măsurărilor în SUA este esenţialmente benevol şi depinde de cooperarea a numeroase agenţii guvernamentale, organizaţii guvernamentale, organizaţii de standarde, asociaţii comerciale şi societăţi profesionale. O publicaţie NBS [34] enumeră aproape 600 de organizaţii private şi guvernamentale implicate în unele domenii ale dezvoltării sau promulgării standardelor de măsură. Multe dintre aceste organizaţii sunt implicate în unele faze ale standardizării raportate la analiza chimică sau ale dezvoltării materialelor şi specificării produselor sau codurile ce necesită măsurarea de proprietăţi chimice. Multe interacţii între diferitele organizaţii participante la una sau mai multe faze ale sistemului de măsurare sunt prea numeroase şi prea complexe pentru a fi descrise în mod detaliat.

În figura 1.5. este prezentată o ilustrare schematică a diferitelor tipuri de organizaţii ce constituie un sistem de măsurare din SUA. În funcţie de aplicaţia analitică specifică, componentele tehnice şi organizatorice ale sistemului vor varia. Nu toate componentele sunt necesare pentru a promulga acurateţea pentru toate aplicaţiile măsurărilor. Oricum, figura 1.5. se consideră a fi o reprezentare rezonabilă a unui sistem tipic de măsurare chimică. Punctele majore de cuplare a fiecărui component organizatoric la diferiţi componenţi fundamentali ai sistemului de măsurare descris în figura 1.3. sunt, de asemenea, scoase în evidenţă. Rolul fiecărei organizaţii poate fi descris în termenii unei ierarhii organizatorice cu patru nivele [18].

Nivelul 1-Laboratoare de standarde primare. Acest nivel constă din laboratoarele de standarde primare, care pentru cele mai multe măsurări chimice efectuate în SUA este NBS. În unele ţări, laboratoarele de standarde primare sunt reprezentate de un circuit de laboratoare recunoscute guvernamental, raportate la un oficiu central, cum este Ministerul Naţional pentru Controlul Calităţii şi Măsuri al Poloniei sau Comitetul de Stat pentru Standarde al Rusiei. În SUA, o funcţie majoră a NBS ca laborator de standarde primare, este de a dezvolta cei trei componenţi mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

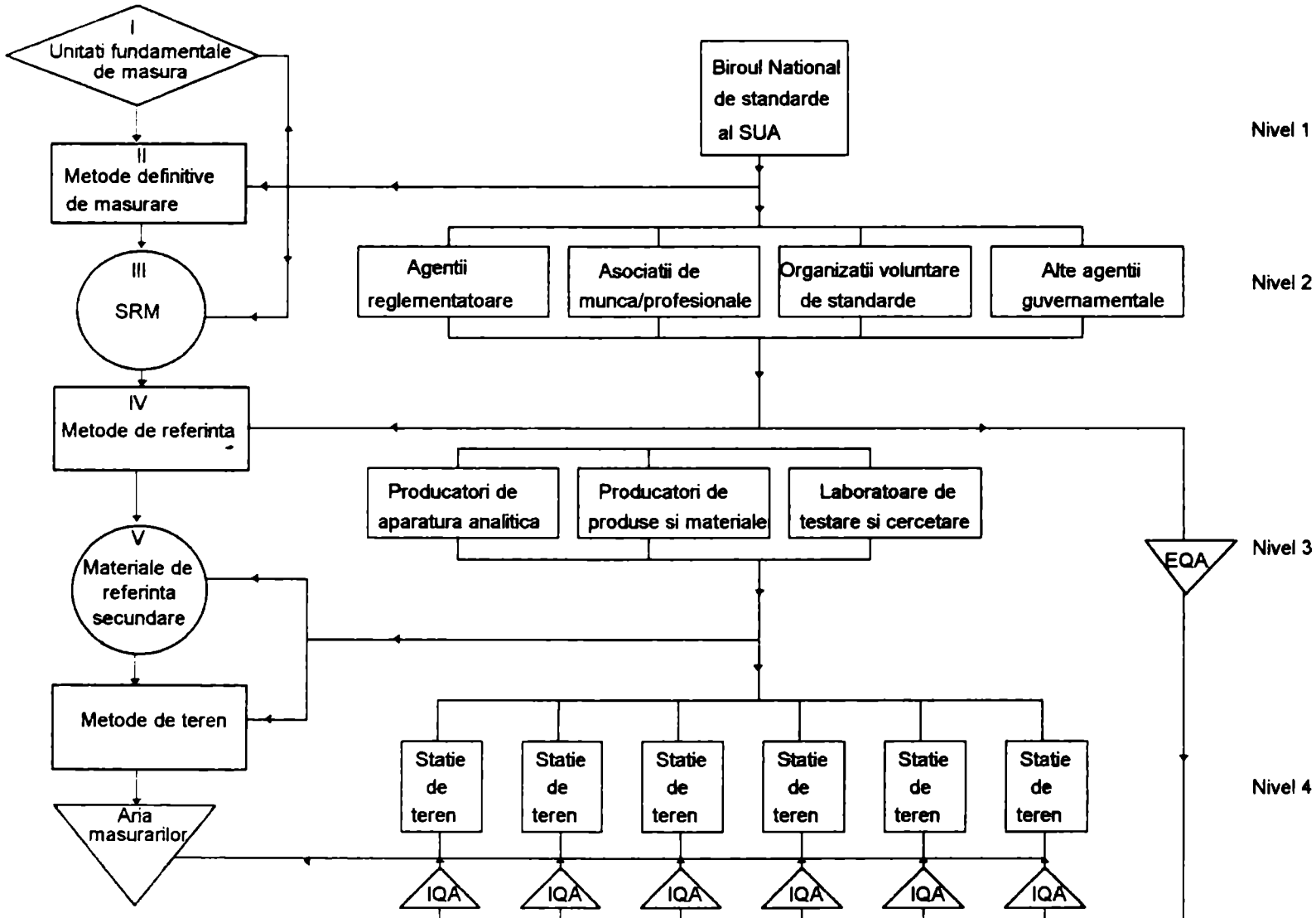


Figura 1.5. - Ilustrarea schematică a relației între diferitele componente organizaționale şi tehnice ale unui sistem idealizat de măsurare bazat pe acuratețe [13].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

importanți ai sistemului de măsurări chimice, unitățile fundamentale de măsură, metodele definitive de analiză și materialele de referință primare. NBS cooperează, de asemenea, cu organizațiile nivelului 2 în dezvoltarea metodelor de referință. Organizațiile nivelului 2 cu responsabilitatea majoră de a dezvolta și evalua metode de referință reprezintă un mecanism major pentru transferul acurateței măsurărilor chimice definitive realizate la NBS la măsurările efectuate de mii de laboratoare individuale în SUA.

Nivelul 2-Organisme de standarde reglementatoare și voluntare. Depinzând de aplicația specifică, nivelul 2 constă dintr-un consorțiu de organizații cum ar fi agențiile guvernamentale de reglementare, asociații comerciale și profesionale și grupuri voluntare de standarde. De exemplu, în domeniul analizei chimice a oțelului, organizații ca: Societatea Americană pentru Testarea Materialelor (ASTM), Institutul American pentru Fier și Oțel, Societatea de Descoperitori ai Oțelului din America și Oficiul de Siguranță a Conductelor (departamentul de transport) sunt implicate în dezvoltarea specificației pentru produse metalurgice. Specificațiile pot necesita utilizarea unor metode test standardizate și a unor materiale de referință. În domeniul analizei chimice, organizatorii nivelului 2 din grupuri cum ar fi: Centrul pentru Controlul Bolilor, Administrația Alimentelor și Medicamentelor, Colegiul Patologilor Americani, Asociația Americană a Chimiștilor și Comitetul Național pentru Standarde pentru Laboratoarele Chimice (NCCLS). Asociațiile comerciale, societățile profesionale și agențiile guvernamentale din nivelul 2, sunt fie direct responsabile de dezvoltarea metodelor de referință ale analizei chimice, fie lucrează în organizații voluntare de standarde ca ASTM sau NCCLS, pentru a dezvolta și promulga asemenea metode. Organizațiile nivelului 2 reprezintă prima interfață organizatorică între NBS și diferitele laboratoare de teren, individuale sau companii. În puține cazuri organizarea nivelului 2 produce, de asemenea, materialele de referință secundare care pot fi utilizate pentru monitorizarea conformității, asigurarea calității interlaborator (interne). Companii individuale și laboratoare de testare chimică sunt reprezentate pe larg la comitetele organizațiilor voluntare de standarde. Astfel, organizațiile nivelului 2 obțin, de asemenea, informații de pe teren și asigură feed-back considerabil la NBS referitor la problemele măsurărilor pe teren.

Nivelul 3-Companii individuale sau institute de cercetare. Nivelul 3 constă din trei subgrupe separate. Mai întâi sunt producătorii de instrumente, companii de aprovizionare chimică și organizațiile comerciale înrudite ce acționează ca entități individuale. Această subgrupă este responsabilă de dezvoltarea marii majorități a instrumentelor analitice cât și pentru producerea majorității materialelor de referință secundare utilizate ca standarde de lucru. A doua subgrupă a nivelului constă din producătorii și fabricanții zecilor de mii de materiale și produse diferite care sunt produse în economia industrializată. Aceste companii reprezintă utilizatorii majori ai echipamentului solid produs de alte organizații ale nivelului 3 pentru a ajuta dezvoltarea metodelor analitice standardizate ca și a specificării materialelor și produselor. A treia subgrupă a nivelului 3 constă din laboratoare de cercetare individuale cum sunt instituțiile non-profit sau universitățile, precum și laboratoarele de testare comerciale. Aceste organizații sunt implicate, de asemenea, în dezvoltarea echipamentului "solid" și a programelor de control analitic cât și a materialelor și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

produselor. În multe cazuri, aceste organizaţii servesc drept subcontractanţi ai celorlaltor organizaţii din nivelul 3. De asemenea, ele servesc şi ca arbitru la rezolvarea disputelor în măsurări, care apar uneori între alte organizaţii ale nivelului 3.

Nivelul 4-Staţii individuale de măsurare în teren. Acest nivel constă din zeci de mii de staţii individuale de măsură care efectuează anual miliarde de măsurări chimice. De exemplu, depinzând de măsurările efectuate, nivelul 4 poate consta din laboratoare chimice individuale, staţii individuale de urmărire a poluării aerului sau este posibil să conste din multitudinea staţiilor individuale de măsură şi control al calităţii dintr-o singură companie de oţeluri. Aceste laboratoare de teren depind de organizaţiile nivelului 3 pentru majoritatea necesităţilor lor de echipament analitic şi de organizaţiile nivelului 2 pentru unele necesităţi de software (de exemplu, metode de referinţă şi asigurarea calităţii externe). Multe din aceste laboratoare utilizează SRM-uri şi informaţii despre metodele furnizate de NBS ca parte a programului lor de asigurare a calităţii interne. Astfel, se poate observa că figura 1.5. reprezintă un sistem integrat auto-conştient. În principiu, un asemenea sistem poate servi la asigurarea atât a compatibilităţii măsurărilor în SUA cât şi urmărirea măsurărilor înapoi la materiale de referinţă şi SRM-uri dezvoltate de NBS.

1.8. Unităţi de măsură şi sisteme de unităţi

1.8.1. Generalităţi

Majoritatea legilor fizice şi chimice se exprimă prin formule matematice, în care simbolurile respective reprezintă mărimi fizice măsurabile legate între ele printr-o relaţie matematică. Orice mărime exprimă o proprietate fizică, care poate fi intensă sau mai puţin intensă, mai mare sau mai mică. Caracteristica principală a oricări mărimi este de a putea varia, deci de a putea creşte sau descreşte. Mărimile care exprimă aceeaşi proprietate, deosebindu-se între ele numai cantitativ, se numesc mărimi de aceeaşi natură.

A măsura o mărime, aşa cum s-a precizat anterior, înseamnă a stabili de câte ori se cuprinde ea în altă mărime de aceeaşi natură. Această din urmă mărime se numeşte unitate de măsură a mărimii respective. Corpul care reprezintă o unitate de măsură se numeşte etalonul acelei mărimi [35].

Unei operaţii de măsurare a oricărei mărimi A îi corespune o valoare a definită prin raportul:

$$a = \frac{A}{[A]} \qquad (1\text{-}2)$$

în care [A] reprezintă unitatea de măsură a mărimii considerate. Dacă se măsoară o mărime în mod succesiv cu mai multe unităţi, se obţine de fiecare dată o altă valoare. Între valorile corespunzătoare unei aceleiaşi mărimi şi unităţile de măsură respective există o relaţie care exprimă teorema fundamentală a unităţilor de măsură, care afirmă că: raportul valorilor măsurate ale unei mărimi cu două unităţi de măsură diferite este egală cu raportul invers al acestor unităţi de măsură.

Într-adevăr fie $[A]_1$ şi $[A]_2$ două unităţi diferite de măsură cu care măsurăm mărimea A, obţinând în acest fel valorile măsurate a_1, respectiv a_2, cu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a_1 = \frac{A}{[A]_1} \quad \text{şi} \quad a_2 = \frac{A}{[A]_2} \tag{1-3}$$

Efectuând raportul celor două valori măsurate, se obţine:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \tag{1-4}$$

ceea ce era de demonstrat.

O lege fizică poate fi exprimată printr-o formulă (expresie) matematică, respectiv printr-o formulă fizică. Formula matematică reprezintă o relaţie între mărimi fizice măsurate în timp ce formula fizică reprezintă o relaţie între valorile măsurate. De aceea, între aceste două tipuri de formule există o deosebire fundamentală.

Într-adevăr, dacă considerăm formula matematică care exprimă legea fundamentală a dinamicii newtoniene:

$$F=M\cdot A \tag{1-5}$$

F reprezintă forţa care imprimă masei M acceleraţia A. Ca să folosim practic această formulă trebuie să măsurăm mărimile fizice măsurabile F, M şi A. Fie [F] unitatea de măsură pentru forţă, [M] unitatea de măsură pentru masă şi [A] unitatea de măsură pentru acceleraţie.

Valorile măsurate respective vor fi:

$$f = \frac{F}{[F]}, \quad m = \frac{M}{[M]}, \quad a = \frac{A}{[A]} \tag{1-6}$$

Scoatem de aici expresiile lui F, M, A şi le introducem în relaţia (1-5)

$$f\cdot[F]=m\cdot[M]\cdot a\cdot[A] \tag{1-7}$$

din care

$$f = \frac{[M]\cdot[A]}{[F]} m\cdot a \tag{1-8}$$

Notând

$$k = \frac{[M]\cdot[A]}{[F]} \tag{1-9}$$

se obţine

$$f=k\cdot m\cdot a \tag{1-10}$$

adică, valoarea măsurată a forţei este proporţională cu produsul valorilor măsurate ale masei şi acceleraţiei. Aşadar formula fundamentală a dinamicii newtoniene, exprimată cu valorile măsurate, diferă de formula matematică, printr-un aşa numit coeficient parazit. Expresia acestui coeficient parazit, k, depinde după cum indică relaţia (1-9) de unităţile de măsură ale mărimilor cuprinse în relaţia (1-5). Acest rezultat este valabil pentru toate formulele matematice care exprimă legi fizice: trecerea de la formula matematică la formula fizică corespunzătoare face să apară un coeficient parazit, k, a cărui valoare depinde de unităţile de măsură ale mărimilor din formula respectivă.

Unităţile mărimilor fizice măsurabile ar putea fi definite toate în mod arbitrar, independent unele de altele. Ansamblul tuturor unităţilor de măsură, definite în acest fel, ar constitui un sistem incoerent de unităţi. Într-un astfel de sistem incoerent de unităţi, toate formulele fizice cuprind câte un coeficient parazit. Prezenţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

coeficientului parazit în formulele fizice complică întrucâtva structura lor. De aceea este indicat, în măsura posibilităţilor, să facem să dispară acest coeficient. Bunăoară în cazul formulei (1-10), coeficientul parazit k dispare, dacă în relaţia (1-9) facem k= 1. Obţinem astfel relaţia de condiţie:

$$[F]=[M]\cdot[A] \qquad (1\text{-}11)$$

Aşadar, dispariţia coeficientului parazit k din relaţia (1-10) este condiţionată de o anumită relaţie între unităţile de măsură ale mărimilor aflate în formula respectivă. Anume, trebuie să luăm ca unitate de forţă acea forţă care, acţionând asupra unităţii de masă, să-i imprime o acceleraţie egală cu unitatea. Procedând în felul acesta relaţia (1-10) devine:

$$f=m\cdot a \qquad (1\text{-}12)$$

adică devine identică cu formula matematică respectivă. Dar acum unitatea de forţă nu mai poate fi o unitate arbitrară, şi ea "derivă" din unitatea de masă şi unitatea de acceleraţie, adică este o unitate derivată.

Prin eliminarea coeficientului parazit din formulele fizice, numărul unităţilor de măsură care pot să fie definite arbitrar scade foarte mult. Astfel de unităţi, a căror mărime poate să fie luată arbitrar, se numesc unităţi fundamentale. Toate celelalte unităţi de măsură a căror mărime nu este arbitrară, ci este definită cu ajutorul unităţilor fundamentale, se numesc unităţi derivate.

Pentru a deosebi în scris unităţile fundamentale de cele derivate, se reprezintă unităţile fundamentale prin simbolul lor scris cu majuscule (fără paranteze) iar unităţile derivate se reprezintă prin simbolul lor, pus între paranteze drepte (nu unghiulare). Astfel, unitatea de lungime o reprezentăm prin L, unitatea de măsură pentru masă prin M, unitatea de timp prin T, etc..

Ansamblul tuturor unităţilor de măsură a căror mărime este determinată de anumite unităţi de măsură fundamentale, constituie un sistem coerent de unităţi de măsură. Într-un astfel de sistem, coeficientul parazit dispare din cele mai multe formule fizice.

În principiu, se pot alcătui diverse sisteme coerente de unităţi de măsură, luând ca fundamentale unităţile de lungime, masă şi timp, împreună cu o altă unitate de măsură X, specifică pentru fiecare capitol al fizicii. Acesta este sistemul coerent LMTX. Putem avea şi un alt sistem coerent de unităţi de măsură, luând ca fundamentale unităţile de lungime, forţă şi timp, împreună cu unitatea suplimentară X; acesta este sistemul LFTX. În fizică s-a adoptat sistemul coerent de unităţi de măsură LMTX, deoarece aceste unităţi se pot reprezenta prin etaloane practic invariabile şi exact reproductibile. Fiecare sistem coerent de unităţi de măsură este caracterizat prin natura unităţilor fundamentale respective. De aceea, la început, se credea că sunt suficiente trei unităţi fundamentale pentru a alcătui un sistem coerent de unităţi fundamentale din mecanică, prescurtat, prin iniţialele lor. Astfel, cel dintâi sistem coerent de unităţi de măsură adoptat în fizică a fost sistemul centimetru-gram-secundă sau pe scurt sistemul CGS care a fost propus în anul 1881 de către "Asociaţia engleză pentru dezvoltarea ştiinţelor" şi adoptat în toate ţările în anul 1881 la Congresul Electricienilor. Până în 1960 a fost folosit şi sistemul MKS, adică sistemul de unităţi de măsură metru-kilogram-secundă iar în tehnică s-a folosit însă sistemul de unităţi în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care se iau ca fundamentale unităţile de lungime, forţă şi timp. Acesta este sistemul metru-kilogram forţă-secundă, sau prescurtat, sistemul MKfS.

Această regulă pentru alcătuirea denumirii sistemelor de unităţi de măsură în fizică nu a mai fost folosită în ultimii ani, deoarece s-a constatat că orice sistem coerent de unităţi fizice se bazează nu pe trei ci pe şapte unităţi fundamentale şi, cum nu este practic să se indice în titulatură toate cele şapte unităţi fundamentale, s-a creat denumirea de "sistem internaţional", cu simbolul SI.

1.8.2. Sistemul Internaţional de Unităţi (SI)

În anul 1948, cea de-a 9-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi (CGPM) a însărcinat, prin Rezoluţia 6, Comitetul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi(CIPM):

-să studieze posibilitatea elaborării unei reglementări complete a unităţilor de măsură;

-să înceapă, în acest scop, o anchetă oficială asupra opiniei cercurilor ştiinţifice, tehnice şi pedagogice din toate ţările;

-să emită recomandări privind stabilirea unui sistem de unităţi de măsură, care să poată fi adoptat de toate ţările semnatare ale Convenţiei Metrului.

Cea de-a 11-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi din octombrie 1960, ţinută la Paris, a adoptat prin Rezoluţia nr. 12, denumirea de Sistem Internaţional de Unităţi, cu prescurtarea SI, pentru acest sistem practic de unităţi de măsură şi a dat regulile pentru prefixe, pentru unităţi suplimentare, precum şi alte indicaţii, stabilind astfel o reglementare generală privitor la unităţile de măsură.

În Sistemul Internaţional de Unităţi se disting trei clase de unităţi SI:

- unităţi de măsură fundamentale;
- unităţi de măsură derivate;
- unităţi de măsură suplimentare.

Din punct de vedere ştiinţific, această clasificare a unităţilor SI conţine un element arbitrar, ea nefiind impusă în mod univoc de legile fizicii.

Totuşi, Conferinţa Generală, ţinând seama de avantajele adoptării unui sistem practic unic, folosibil în lumea întreagă în relaţiile internaţionale, în învăţământ şi în cercetarea ştiinţifică, a decis ca Sistemul Internaţional de Unităţi să aibă la bază şapte unităţi bine definite care s-a convenit să fie considerate independente din punct de vedere dimensional, acestea fiind următoarele:

- metrul,
- kilogramul,
- secunda,
- amperul,
- kelvinul,
- molul,
- candela.

Aceste unităţi sunt denumite unităţi fundamentale.

A doua clasă de unităţi SI cuprinde unităţi derivate, adică unităţile care pot fi formate combinând unităţile fundamentale pe baza unor relaţii algebrice alese, care leagă mărimile corespunzătoare. Mai multe din aceste expresii algebrice, funcţie de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unităţile fundamentale, pot fi înlocuite prin denumiri şi simboluri speciale; acestea din urmă pot fi folosite pentru formarea altor unităţi derivate. Deşi s-ar putea crede că unităţile SI ar trebui să fie ori unităţi fundamentale, ori unităţi derivate, cea de-a XI-a CGPM (1960) a admis o a treia clasă de unităi SI denumite unităţi suplimentare, despre care nu a decis dacă sunt unităţi fundamentale sau unităţi derivate.

A - Unităţi de măsură SI fundamentale

a) Unitatea de măsură pentru lungime ≡ metrul internaţional

Cea de-a XI-a CGPM (1960) a înlocuit definiţia metrului bazată pe prototipul internaţional din platină iridată, aflată în vigoare din anul 1889 şi precizată în 1927, prin definiţia următoare:

Metrul este lungimea egală cu 1.650.763,73 lungimi de undă, în vid, ale radiaţiei care corespunde tranziţiei între nivelele de energie $2p_{10}$ şi $5d_5$ ale atomului de kripton-86.

Vechiul prototip internaţional al metrului, care a fost aprobat de prima CGPM în anul 1889, se păstrează şi astăzi la Biroul Internaţional de Măsurri şi Greutăţi, în condiţiile stabilite, în 1889, fiind constituit dintr-o bară de platină iridată (aliaj de platină cu 10 % iridiu), lungă de 102 cm, ce are secţiunea transversală în formă de X, deoarece este stabilit că această formă prezintă o rezistenţă maximă la încovoiere. Pe bară sunt trasate două repere subţiri, între care există lungimea de un metru. Cercetările au arătat că lungimea etalonului variază în funcţie de condiţiile în care este plasat. În poziţie verticală, lungimea lui este mai mare cu 0,65 μm faţă de poziţia orizontală. De asemenea, în vid, lungimea etalonului creşte cu 0,48 μm faţă de lungimea în aer, sub presiunea normală. Pe de altă parte, materialul din care este confecţionat etalonul, precum şi prelucrările la care a fost supus, nu prezintă garanţiile că lungimea etalonului nu va varia în decursul timpului. Într-adevăr operaţiile termice şi mecanice prin care s-a obţinut etalonul metrului au produs tensiuni elastice interne. Acestea pot provoca modificări lente ale structurii microcristaline, însoţite de o variaţie a dimensiunilor materialului.

În sfârşit, pentru definirea mai precisă a metrului etalon au fost trasate pe bară repere noi, reuşindu-se ca grosimea lor să fie de 3-4 μm. Astfel, folosindu-se metode de comparare foarte precise, s-a ajuns ca metrul etalon să fie definit cu o precizie de ordinul zecimii de micron, adică 10^{-7} m.

Progresul ştiinţei şi al tehnicii din ultima vreme pretinde însă o precizie şi mai mare în definiţia etalonului de lungime şi la compararea lui. De aceea, pe baza cercetărilor care au durat mai multe decenii, s-a trecut în 1960 la definirea metrului cu ajutorul radiaţiilor luminoase, atingându-se o precizie de o sută de ori mai mare decât etalonul cu repere.

Trebuie reamintit faptul că kriptonul este un gaz monoatomic, zerovalent, având numărul atomic Z=36; el constituie o pleiadă de 6 izotopi, cu numerele de masă cuprinse între 78 şi 86. Producând o descărcare electrică într-un tub în care se află numai izotopul kriptonului de număr de masă 86, se obţine o lumină portocalie simplă (fără structură fină) datorită trecerii electronilor de pe nivelele energetice mai mari pe nivele energetice mai mici. Nivelele energetice ale electronilor din atomi se indică prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

anumite simboluri, cuprinzând cifre şi litere. Lumina portocalie emisă de izotopul 86 al kriptonului, prin salturile electronilor între cele două nivele energetice menţionate este, după câte se ştie până astăzi, ireversibilă în timp şi spaţiu. De aceea ea a fost aleasă ca etalon de lungime cu care a fost măsurat metrul internaţional.

Nici acest etalon nu a reprezentat o soluţie definitivă, motiv pentru care au început cercetări ca să se găsească un etalon natural mai precis, tot în legătură cu lungimea de undă a radiaţiilor luminoase.

b) Unitatea de măsură pentru masă ≡ kilogramul

Prototipul internaţional al unităţii de măsură pentru masă, kilogramul, a fost confirmat de către prima CGPM (1889) care a declarat că acest prototip va fi considerat de acum înainte ca unitate de măsură. Într-o declaraţie a sa care urmărea să pună capăt ambiguităţii ce există în folosirea curentă asupra semnificaţiei termenului de greutate, ce-a de-a treia CGPM (1901) a confirmat că kilogramul este unitatea de masă, el este egal cu masa prototipului internaţional al kilogramului.

Etalonul primar al unităţii de masă este prototipul internaţional al kilogramului încredinţat Biroului Internaţional de Măsuri şi Greutăţi. Masa etaloanelor secundare de un kilogram din platină iridiată sau un oţel inoxidabil, se compară cu masa prototipului internaţional cu ajutorul unei balanţe a cărei precizie poate atinge sau depăşi 10^{-8} g. Etalonarea unei serii de măsurări de masă este o operaţie uşoară care permite trecerea la multiplii sau submultiplii kilogramului.

c) Unitatea de măsură pentru timp ≡ secunda

Secunda a fost definită la început în legătură cu durata de rotaţie a Pământului, deoarece s-a crezut multă vreme că această mişcare este perfect invariabilă, fiind definită iniţial ca fracţiunea 1/86400 din ziua solară medie. Cercetările foarte precise, întreprinse cu ceasornice de cuarţ, au dovedit însă contrariul: Pământul este un ceasornic care rămâne în urmă. Durata de rotaţie a Pământului şi, deci, ziua solară medie creşte continuu, dar are şi variaţii accidentale. Este bine stabilit că evenimentele ce au avut loc acum 2000 de ani, cum sunt de pildă, eclipsele de soare, s-au produs cu aproximativ două ore mai târziu faţă de momentele calculate astăzi. Incertitudinea rotaţiei Pământului se datorează în primul rând mareelor şi căderii continue de meteoriţi. După cum se ştie, mareele reprezintă creşteri şi descreşteri periodice ale nivelului apei din mări şi oceane. Ele iau naştere datorită atracţiei exercitate de Lună (şi de Soare, dar într-o măsură mai mică, întrucât este mai departe). Apele oceanelor se ridică înspre Lună -fluxul - constituind o undă uriaşă care din cauza rotaţiei Pământului se deplasează de la răsărit spre apus, adică în sens contrar. În felul acesta unda mareică exercită frânare asupra rotaţiei Pământului ceea ce face ca perioada acestei rotaţii să se mărească cu aproximativ 0,0016 secunde pe secol. De asemenea, meteoriţii care cad pe Pământ îi măresc masa, deci momentul de inerţie în raport cu axa de rotaţie, de unde rezultă o micşorare continuă a vitezei de rotaţie, deci o mărire a perioadei respective.

În afară de aceste variaţii seculare, s-au descoperit variaţii sezoniere, datorită acumulării zăpezilor, schimbării de poziţie a gheţarilor din regiunile polare, etc. Astfel, Pământul se roteşte mai încet în luna martie şi mai repede în luna august, diferenţa atingând o miime de secundă. Mai intervin apoi şi variaţii accidentale, a căror cauză (cutremure, erupţii solare) nu este încă bine stabilită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece rotaţia Pământului nu este un fenomen perfect uniform cum s-a crezut la început, în anul 1952 s-a luat hotărârea ca definiţia secundei să fie legată de un alt fenomen astronomic, mai puţin supus variaţiei întâmplătoare. Astfel, secunda a fost definită ca o anumită fracţiune dintr-un anumit an tropic, determinat prin timpul efemeridelor. Anume, secunda reprezintă 1/31.556.925,9797 din anul tropic pentru anul 1900, ianuarie 0 (31 decembrie 1899) la orele 12 ale timpului efemeridelor. După cum se ştie anul tropic reprezintă intervalul de timp cuprins între două treceri consecutive ale centrului soarelui prin punctul vernal (unul din punctele de intersecţie ale eliptice cu ecuatorul ceresc). Timpul efemeridelor este "timpul universal", (adică timpul definit în raport cu meridanul Greenwich) la care se adaugă o anumită corecţie, calculată după observaţii făcute asupra Lunii şi a câtorva planete. Pentru aplicarea acestei corecţii s-a ales ca an de origine anul 1900 şi data respectivă. Bunăoară pentru anul 100 al erei noastre, corecţia este aproximativ 3 ore (exact 2h55'58") iar pentru anul 2900, corecţia ar fi de aproximativ o oră (exact 1h02min22s).

Definiţia secundei prin fenomene astronomice nu a putut fi păstrată mult timp, deoarece s-au descoperit fenomene fizice periodice, a căror perioadă este cu mult mai constantă decât a fenomenelor cereşti. Astfel de fenomene sunt oscilaţiile moleculelor, respectiv ale atomilor, în rezonanţă cu oscilaţiile electromagnetice de înaltă frecvenţă.

Considerând că o definiţie de înaltă precizie a unităţii de timp -secunda- a Sistemului Internaţional este indispensabilă exigenţelor unei metrologii de înaltă clasă, cea de-a XII-a CGPM (1967) a hotărât înlocuirea definiţiei secundei, după cum urmează:

Secunda este durata a 9.192.631.770 perioade ale radiaţiei care corespunde tranziţiei între cele două nivele de energie hiperfine ale stării fundamentale ale atomului de cesiu-133.

d) Unitatea de măsură pentru intensitatea curentului electric ≡ amperul

Unităţi electrice, zise "internaţionale", pentru intensitatea curentului şi pentru rezistenţa electrică fuseseră introduse de Congresul Internaţional de Electricitate ţinut la Chicago în anul 1893, iar definiţiile amperului "internaţional" şi a ohmului "internaţional" au fost confirmate de Conferinţa Internaţională de la Londra, în anul 1908.

Deşi părerea unanimă de înlocuire a acestor unităţi "internaţionale" prin unităţi zise "obişnuite" era clară încă de la cea de-a VIII-a CGPM (1933), decizia de a renunţa la aceste unităţi "internaţionale" n-a fost luată decât de cea de-a IX-a CGPM (1948), care a adoptat pentru amper -unitatea de măsură pentru intensitatea curentului electric- următoarea definiţie:

Amperul este intensitatea unui curent electric constant, menţinut prin două conductoare electrice paralele, rectilinii, cu lungimea infinită şi cu secţiunea circulară neglijabilă, aşezate în vid la o distanţă de un metru unul de altul, care ar produce între aceste conductoare o forţă de $2 \cdot 10^{-7}$ newtoni pe o lungime de un metru.

e) Unitatea de măsură pentru temperatura termodinamică = kelvinul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Temperatura este un parametru de stare care defineşte echilibrul sistemelor *termice*; *pentru sistemele care nu sunt în echilibru, noţiunea de temperatură îşi pierde* complet sensul.

Definiţia unităţii de măsură pentru temperatura termodinamică a fost dată de fapt de cea de-a X-a CGPM (1954, Rezoluţia 3), care a ales punctul triplu al apei ca punct fix fundamental, atribuindu-i-se prin definiţie, temperatura de 273,16 K. Cea de-a XIII CGPM (1967, Rezoluţia 3) a adoptat denumirea kelvin (sibolul K) şi a formulat, în Rezoluţia 4, definiţia unităţii de măsură pentru temperatura termodinamică, astfel:

Kelvinul, unitatea de măsură pentru temperatura termodinamică, reprezintă fracţiunea 1/273,16 din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

Cea de-a XIII-a CGPM (1967, Rezoluţia 3) a hotărât, de asemenea, că unitatea kelvin şi simbolul său K, se folosesc pentru a exprima un interval sau o diferenţă de temperatură.

În afară de temperatura termodinamică (simbolul T) exprimată în kelvini, se foloseşte temperatura Celsius (simbolul t), definită prin ecuaţia:

$$t=T-T_o \qquad (1\text{-}12)$$

unde T_o=273,16K, prin definiţie unitatea "grad Celsius" este o denumire specială folosită în loc de "kelvin" pentru exprimarea temperaturii Celsius. Un interval sau o diferenţă de temperatură Celsius pot fi exprimate atât în grade Celsius cât şi în kelvini.

f) Unitatea de măsură pentru cantitatea de substanţă ≡ molul

De la descoperirea legilor fundamentale ale chimiei, pentru specificarea cantităţilor de diferite elemente sau compuşi chimici s-au folosit unităţi de cantitate de substanţă denumite de exemplu, "atom gram" şi "moleculă gram". Aceste unităţi erau legate direct de "greutăţile atomice" şi "greutăţile moleculare", care reprezentau în realitate mase relative. Greutăţile atomice au fost raportate la început la masa relativă a elementului chimic oxigen (16, prin convenţie). Dar, în timp ce fizicienii separau izotopii cu ajutorul spectrometrului de masă şi atribuiau valoarea 16 unuia dintre izotopii oxigenului, chimiştii atribuiau aceeaşi valoare amestecului (uşor variabil) de izotopi 16, 17 şi 18, care reprezenta pentru ei elementul oxigen natural. Un acord între Uniunea Internaţională de Fizică Pură şi Aplicată (UIPPA) şi Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (UICPA) au pus capăt acestei dualităţi în anii 1950-1960. De atunci fizicienii şi chimiştii au convenit să atribuie valoarea 12 izotopului 12 al carbonului. Scara unificată, astfel obţinută, dă valorile "maselor atomice relative".

Rămâne de definit unitatea de cantitate de substanţă prin stabilirea masei corespunzătoare de carbon 12; printr-un acord internaţional, această masă a fost fixată la 0,012 kg şi unitatea mărimii "cantitate de substanţă" a primit denumirea de mol (simbolul mol)

Conform propunerilor UIPPA, UICPA şi ale ISO, CIPM a dat în 1967 şi a confirmat în 1969 o definiţie a molului, care a fost adoptată de cea de-a XIV-a CGPM (1971, Rezoluţia 3).

1. Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atâtea unităţi elementare câţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon-12.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. De câte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule.

Această definiţie a molului precizează în acelaşi timp, natura mărimii a cărei unitate de măsură este molul.

g) Unitatea de măsură pentru intensitatea luminoasă ≡candela

Unităţile de intensitate luminoasă, bazate pe etaloane cu flacără sau cu filament incandescent, care se foloseau în diferite ţări, au fost înlocuite în 1948 prin "lumânarea nouă". Această hotărâre pregătită de Comisia Internaţională de Iluminat şi de Comitetul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi încă înainte de 1937, a fost luată de Comitetul Internaţional în sesiunea sa din 1946, în virtutea drepturilor care îi fuseseră conferite de cea de-a VIII-a CGPM; în anul 1948, a ratificat decizia Comitetului Internaţional şi a adoptat o nouă denumire internaţională candela, pentru a desemna unitatea de intensitate luminoasă. Textul definiţiei candelei îmbunătăţit în 1967, este următorul:

Candela reprezintă intensitatea luminoasă, în direcţia normalei a unei suprafeţe cu aria de 1/600.000 metri pătraţi a unui corp negru la temperatura de solidificare a platinei, la presiunea de 101.325 newtoni pe metrul pătrat.

Unităţile fundamentale ale Sistemului Internaţional sunt prezentate în tabelul 1.1, împreună cu denumirile şi simbolurile lor.

Principiul general de scriere a simbolurilor a fost adoptat de cea de-a IX-a CGPM (1948, Rezoluţia 7), în conformitate cu care:

Simbolurile unităţilor se scriu cu litere latine, în general mici; totuşi dacă simbolurile derivă din nume proprii, atunci se folosesc litere latine majuscule (pentru prima literă). Simbolurile nu sunt urmate de punct.

Simbolurile unităţilor rămân neschimbate la plural.

Tabelul 1.1. Unităţi fundamentale

Mărimea	Denumirea	Simbolul
lungime	metru	m
masă	kilogram	kg
timp	secundă	s
intensitate a curentului electric	amper	A
temperatura termodinamică	kelvin	K
cantitate de substanţă	mol	mol
intensitate luminoasă	candelă	cd

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B - Unităţi de măsură SI derivate

Pornind de la unităţile fundamentale, unităţile derivate sunt date de expresii algebrice care utilizează simbolurile matematice de înmulţire şi împărţire. Multe dintre aceste unităţi observate au căpătat o denumire specială şi un anumit simbol care pot fi folosite, la rândul lor, pentru exprimarea unor unităţi derivate mai simplu decât pe baza unităţilor fundamentale.

Unităţile derivate pot fi deci, clasificate în trei grupe:

-unităţi de măsură SI derivate, exprimate în funcţie de unităţile fundamentale;

-unităţi de măsură SI derivate care se exprimă folosindu-se denumiri speciale;

-unităţi de măsură SI derivate cu denumiri speciale.

O parte dintre aceste unităţi de măsură sunt prezentate în tabelele 1.2, 1.3 şi 1.4.

Tabelul 1.2. Exemple de unităţi SI derivate, exprimate în funcţie de unităţile fundamentale

Mărimea	Unitatea SI	
	Denumire	Simbol
arie	metru pătrat	m^2
volum	metru cub	m^3
viteză	metru pe secundă	m/s
acceleraţie	metru pe secundă la pătrat	m/s^2
număr de undă	1 pe metru	m^{-1}
masă volumică	kilogram pe metru cub	kg/m^3
densitate de curent	amper pe metru pătrat	A/m^2
câmp magnetic	amper pe metru	A/m
concentraţie (a unităţii de substanţă)	mol pe metru cub	mol/m^3
volum masic	metru cub pe kilogram	m^3/kg
luminanţă luminoasă	candelă pe metru pătrat	cd/m^2

Deşi o unitate derivată poate fi exprimată în mai multe moduri echivalente, folosind denumiri ale unităţilor fundamentale şi denumiri speciale ale unităţilor derivate, CIPM nu se opune folosirii anumitor denumiri speciale pentru a facilita diferenţierea mărimilor care au aceeaşi dimensiune. De exemplu, pentru frecvenţă se foloseşte mai degrabă hertz decât unitatea secundă la minus unu, iar pentru momentul unei forţe unitatea metru·newton şi unitatea joule. La fel, în domeniul radiaţiilor ionizante, pentru activitate se foloseşte mai degrabă unitatea bequerel decât unitatea secundă la minus unu, iar pentru energia comunicată masică, kerma, doza absorbită şi indicele de doză absorbită se foloseşte unitatea gray în loc de unitatea joule pe kilogram

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1.3. Exemple de unităţi SI derivate care se exprimă folosindu-se denumiri speciale

Mărimea	Unitatea SI		
	Denumire	Simbol	Expresia în unităţi SI fundamentale
vâscozitate dinamică	pascal-secundă	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
momentul unei forţe	metru-newton	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
tensiune superficială	newton pe metru	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
densitate de flux termic iluminare energetică	watt pe metru pătrat	W/m^2	$kg \cdot s^{-3}$
capacitate termică, entropie	joule pe kelvin	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
capacitate termică masică entropie masică	joule pe kilogram-kelvin	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
energie masică	joule pe kilogram	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
conductivitate termică	watt pe metru-kelvin	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
energie volumică	joule pe metru cub	J/m^3	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
câmp electric	volt pe metru	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
sarcină (electrică) volumică	coulomb pe metru cub	C/m^3	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
deplasare electrică	coulomb pe metru pătrat	C/m^2	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
permitivitate	farad pe metru	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
permeabilitate	henry pe metru	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
energie molară	joule pe mol	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
entropie molară, capacitate termică	joule pe mol-kelvin	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
expunere a radiaţiilor X şi γ	coulomb pe kilogram	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
debit de doză absorbită	gray pe secundă	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-1}$

Observaţie: Valorile anumitor mărimi, zise fără dimensiuni, ca de exemplu, indicele de refracţie, permitivitatea relativă sau permeabilitatea relativă, se exprimă prin numere pure. Unitatea SI corespunzătoare este, în acest caz, raportul a două unităţi SI egale şi poate fi exprimată prin numărul 1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1.4. Unităţi SI derivate cu denumiri speciale

Mărimea	Unitatea SI			
	Denumire	Simbol	Expresia în alte unităţi	Expresia în unităţi SI fundamentale
frecvenţă	hertz	Hz		s^{-2}
forţă	newton	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
energie, lucru mecanic, cantitate de căldură	joule	J	$N^{\bullet}m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
putere, flux energetic	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
cantitate de electricitate, sarcină electrică	coulomb	C		$s \cdot A$
potenţial electric, tensiune electrică, tensiune electromotoare	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
capacitate electrică	farad	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
rezistenţă electrică	ohm	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
conductanţă	siemens	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
fluxul inducţiei magnetice	weber	Wb	$V^{\bullet}s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
inducţia magnetică	tesla	T	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
inductanţă	henry	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
temperatură Celsius	grad Celsius	°C		K
flux luminos	lux	lm		cd·sr
iluminare	lumen	lx	lm/m^2	$m^2 \cdot cd \cdot sr$
activitate (a unui radionuclid)	bequerel	Bq		s^{-1}
doza absorbită, energie comunicată masică, kerma, indice de doză absorbită	gray	Gy	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$

Recomandări: Organizaţia Internaţională de Standardizare (ISO) a dat recomandări suplimentare pentru a uniformiza modalităţile de folosire a unităţilor, îndeosebi a celor din Sistemul Internaţional (vezi seria de standarde internaţionale ISO 31 şi Standardul internaţional ISO 1000, elaborate de Comitetul Tehnic ISO/TC 12. "Mărimi, unităţi, simboluri, factori de conversie şi tabele de conversie").

Conform acestor recomandări:

a) Produsul a două sau mai multor unităţi poate fi notat într-unul din următoarele moduri, de exemplu: N·m, N.m sau Nm.

b) Când o unitate derivată se formează prin împărţirea unei unităţi cu o altă unitate se poate folosi bara oblică (/), bara orizontală (-) sau scrierea sub formă de puteri negative, de exemplu: m/s; $\frac{m}{s}$ sau $m \cdot s^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) Nu trebuie scrisă niciodată mai mult de o bară oblică pe un rând, în afară de cazul în care se adaugă paranteze, pentru a se evita orice ambiguitate. În cazurile complicate, trebuie folosită scrierea sub formă de puteri negative sau de paranteze, de exemplu:

m/s^2 sau $m \cdot s^{-2}$;$m \cdot kg/(s^3 \cdot A)$ sau $m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$ şi nu m/s/s sau $m \cdot kg/s^3/A$.

C - Unităţi de măsură SI suplimentare

Pentru câteva unităţi ale Sistemului Internaţional, Conferinţa Generală nu a decis sau, mai bine zis, nu a decis încă dacă acestea fac parte dintre unităţile fundamentale sau dintre unităţile derivate. Aceste unităţi SI sunt încadrate în a treia clasă, denumită "clasa unităţilor suplimentare" şi pot fi tratate fie ca unităţi fundamentale, fie ca unităţi derivate. Această clasă nu conţine, în prezent, decât două unităţi pur geometrice: unitatea de măsură SI de unghi plan, radianul şi unitatea SI de unghi solid, steradianul.

Tabelul 1.5. Unităţi suplimentare

Mărimea	Unitatea SI	
	Denumire	Simbol
unghi plan	radian	rad
unghi solid	steradian	sr

Radianul este unghiul plan cuprins între două raze care interceptează pe circumferinţa unui cerc un arc de lungime egală cu cea a razei.
Steradianul este unghiul solid care, având vârful în centrul unei sfere, delimitează pe suprafaţa acesteia o arie egală cu cea a unui pătrat a cărui latură este egală cu raza sferei. (Standardul Internaţional ISO 31-I)

Unităţile suplimentare se folosesc pentru a obţine unităţi derivate (vezi exemple în tabelul 1.6)

Tabelul 1.6. Exemple de unităţi SI derivate
care se exprimă cu ajutorul unităţilor suplimentare

Mărimea	Unitatea SI	
	Denumire	Simbol
viteză unghiulară	radian pe secundă	rad/s
acceleraţie unghiulară	radian pe secundă la pătrat	rad/s^2
intensitate energetică	watt pe steradian	W/sr
luminanţă energetică	watt pe metru pătrat steradian	$W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$

D - Multiplii şi submultiplii zecimali ai unităţilor de măsură SI

Prefixe SI. Cea de-a XI-a CGPM (1960, Rezoluţia 12) a adoptat o primă serie de denumiri şi simboluri pentru prefixe destinate formării multiplilor şi submultiplilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

zecimali ai unităţilor SI. Prefixele pentru 10^{-15} şi 10^{-18} au fost adăugate de cea de-a XV CGPM (1975, Rezoluţia 10).

Tabelul 1.7. Prefixe SI

Factorul de multiplicare	Prefixul	Simbolul	Factorul de multiplicare	Prefixul	Simbolul
10^{18}	exa	E	10^{-1}	deci	d
10^{15}	peta	P	10^{-2}	centi	c
10^{12}	tera	T	10^{-3}	mili	m
10^{9}	giga	G	10^{-6}	micro	μ
10^{6}	mega	M	10^{-9}	nano	n
10^{3}	kilo	k	10^{-12}	pico	p
10^{2}	hecto	h	10^{-15}	femto	f
10^{1}	deca	da	10^{-18}	atto	a

Recomandări: ISO a recomandat ca la folosirea prefixelor SI să se ţină seama de următoarele reguli:

a) Simbolurile prefixelor se tipăresc cu litere latine (drepte) fără spaţiu între simbolul prefixului şi simbolul unităţii.

b) Dacă un simbol care cuprinde un prefix este însoţit de un exponent, aceasta înseamnă că multiplul sau submultiplul unităţii este ridicat la puterea exprimată de exponent, de exemplu:

$1\ cm^3 = (10^{-2}\ m)^3 = 10^{-6}\ m^3$; $1\ cm^{-1} = (10^{-2}\ m)^{-1} = 10^{2}\ m^{-1}$; $1\ \mu s^{-1} = (10^{-6}\ s)^{-1} = 10^{6}\ s^{-1}$

c) Nu sunt admise prefixe compuse formate prin justapunerea mai multor prefixe SI, de exemplu 1 nm nu 1 mμm.

kilogramul, unitatea de măsură pentru masă, este singura dintre unităţile fundamentale SI a cărei denumire a multiplilor şi submultiplilor zecimali se formează adăugând prefixe SI la cuvântul "gram" [CIPM (1976, Recomandarea 2)].

1.8.3. Unităţi de măsură care nu fac parte din Sistemul Internaţional

A - Unităţi de măsură folosite împreună cu SI

CIPM (1969) a recunoscut că utilizatorii Sistemului Internaţional vor avea nevoie să folosească împreună cu acesta, anumite unităţi care nu fac parte din SI, dar care joacă un rol important şi sunt larg răspândite. Aceste unităţi sunt înscrise în tabelul 1.8. Combinarea unităţilor din acest tabel cu unităţi de măsură SI pentru formarea unor unităţi compuse nu trebuie practicată decât într-un număr limitat de cazuri pentru a nu pierde avantajele coerenţei unităţilor SI.

De asemenea, este necesar să se admită şi alte câteva unităţi care nu fac parte din Sistemul Internaţional, a căror folosire este utilă în anumite domenii specializate, deoarece valoarea lor exprimată în unităţi de măsură SI trebuie să se obţină experimental şi nu este deci cunoscută exact (vezi tabelul 1.9).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1.8. Unităţi folosite împreună cu Sistemul Internaţional

Denumirea	Simbolul	Valoarea în unitate SI
minut	min	1 min = 60 s
oră	h	1 h = 60 min = 3600 s
zi	d	1 d = 24 h = 86400 s
grad	°	1° = (π/180) rad
minut	′	1′= (1/60)° = (π/10800) rad
secundă	″	1″=(1/60)′= (π/648000) rad
litru	l	1 l = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3
tonă	t	1 t = 10^3 kg

Tabelul 1.9. Unităţi folosite împreună cu Sistemul Internaţional a căror valoare în unităţi SI este obţinută experimental.

Denumirea	Simbolul	Definiţia
electronvolt	ev	*(a)*
unitate de masă atomică (unificată)	u	*(b)*
unitate astronomică	*(c)*	*(c)*
parsec	pc	*(d)*

a) electronvolt este energia cinetică câştigată de un electron, care traversează o diferenţă de potenţial de 1 V în vid: 1 eV = 160219·10^{-19} J, aproximativ.

b) Unitatea atomică (unificată) este fracţiunea 1/12 din masa unui atom al nuclidului ^{12}C; 1 u = 1.66057·10^{-27} kg, aproximativ.

c) Această unitate nu are simbol internaţional; se folosesc prescurtări ca de exemplu, u.a. în limba franceză şi în limba română, AU în engleză, AE în germană. Unitatea astronomică de distanţă este lungimea razei orbitei circulare neperturbate a unui corp cu masă neglijabilă care se mişcă în jurul Soarelui cu o viteză unghiulară siderală de 0,017202098950 radiani într-o zi de 86400 secunde de timp al efemeridelor. În sistemul de constante astronomice al Uniunii Astronomice Internaţionale (1976), valoarea este 1 UA = 149597,870·10^6 m.

d) 1 parsec este unitatea la carė o unitate astronomică subîntinde un unghi de arc de 1 secundă, deci, aproximativ, 1 pc = 206265 UA = 30.857·10^{-12} m.

B - Unităţi de măsură admise temporar

CIPM (1969) a considerat preferabil să menţină temporar unităţile înscrise în tabelul 1.10, pentru a fi folosite împreună cu unităţile de măsură ale Sistemului Internaţional dar numai ca urmare a obişnuinţei în utilizarea lor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1.10. Unităţi care se menţin temporar împreună cu Sistemul Internaţional

Denumirea	Simbolul	Valoarea în unitate SI
milă marină [a]		1 milă marină = 1852 m
nod		1 milă marină pe oră=(1852/3600) m/s
angstrom	A	1 A = 0,1 nm = 10^{-10} m
ar [b]	a	1 a = 1dam^2 = 10^2 m^2
hectar [b]	ha	1 ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2
barn [c]	b	1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2
bar [d]	bar	1 bar = 0,1 Mpa = 10^5 Pa
atmosferă normală [e]	atm	1 atm = 101325 Pa
gal [f]	Gal	1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2
curie [g]	Ci	1 Ci = 3,7·1010 Bq
röntgen [h]	R	1 R = 2,58·10^{-4} C/kg
rad [i]	rad	1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy

a) Mila marină este o unitate specială folosită în navigaţia maritimă şi aeriană pentru exprimarea distanţei. Această valoare convenţională a fost adoptată la Prima Conferinţă Hidrografică Internaţională Extraordinară, Monaco, 1929, sub denumirea de milă marină internaţională.

b) Această unitate şi simbolul său au fost adoptate de Comitetul Internaţional în 1879.

c) Barnul este o unitate specială folosită în fizica nucleară pentru a exprima secţiunea eficace.

d) Această unitate şi simbolul ei au fost incluse în Rezoluţia 7 a celei de-a IX-a CGPM (1948).

e) Rezoluţia 4 a celei de-a X-a CGPM (1954).

f) Galul este o unitate specială folosită în geodezie şi în geofizică pentru a exprima acceleraţia gravitaţională.

g) Curie-ul este o unitate specială folosită pentru a exprima activitatea radionuclizilor (Rezoluţia 7, a XII-a CGPM, 1954).

h) Röntgenul este o unitate specială folosită pentru a exprima expunerea radiaţiilor X şi γ.

i) Radul este o unitate specială folosită pentru a exprima doza absorbită de radiaţie ionizantă. Acolo unde cuvântul rad permite a se creea o confuzie cu simbolul radianului, se poate folosi simbolul rd în loc de simbolul rad.

C - Unităţi de măsură CGS

CIPM apreciază că, în general, este preferabil să nu se folosească împreună cu unităţile Sistemului Internaţional unităţile CGS care au căpătat o denumire specială. Sistemul Internaţional de Unităţi şi recomandările cuprinse în acest document au ca obiect o uniformitate, o mai bună înţelegere reciprocă în utilizarea generală. Totuşi, în anumite domenii specializate ale cercetării ştiinţifice, mai ales în fizica teoretică, pot

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exista uneori motive serioase care să justifice folosirea altor sisteme sau a altor unităţi. Oricare ar fi aceste unităţi, important este ca simbolurile folosite pentru reprezentarea acestora să fie conforme cu recomandările internaţionale în vigoare. Asemenea unităţi sunt înscrise în tabelul 1.11.

Tabelul 1.11. Unităţi CGS cu denumiri speciale

Denumirea	Simbolul	Valoarea în unitate SI
erg [a]	erg	1 erg = 10^{-7} J
dyna [a]	dyn	1 dyn = 10^{-5} N
poise [a]	P	1 P = 1 dyn·s/cm^2 = 0,1 Pa·s
stokes	St	1 St = 1 cm^2/s = 10^{-4} m^2/s
gauss [b]	G, Gs	1 Gs corespunde la 10^{-4} T
oersted [c]	Oe	1 Oe corespunde la (1000/4πA/m)
maxwell	Mx	1 Mx corespunde la 10^{-8} Wb
stilb	sb	1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2
phot	ph	1 ph = 10^4 lx

a) Această unitate şi simbolul ei au fost incluse în Rezoluţia 7 a celei de-a IX-a CGPM (1948).

b) Această unitate face parte din sistemul CGS denumit "electromagnetic" cu trei dimensiuni şi nu poate fi comparată riguros cu unitatea corespunzătoare a Sistemului Internaţional care are patru dimensiuni atunci când ne limităm la mărimi electrice.

D - Alte unităţi de măsură

În privinţa unităţilor care nu fac parte din Sistemul Internaţional şi care nu se încadrează în secţiunile anterioare CIPM apreciază că este, în general, preferabil să fie evitate şi înlocuite prin unităţi ale Sistemului Internaţional. Câteva dintre aceste unităţi sunt înscrise în tabelul 1.12.

Tabelul 1.12. Alte unităţi, în general nerecomandate

Denumirea	Valoarea în unitate SI
fermi	1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m
carat metric[a]	1 caract metric = 200 mg = 2 10^{-4} kg
torr	1 torr (101325/760) Pa
kilogram forţă	1 kgf = 9,680665 N
calorie (cal) [b]	1 cal = 4,1868 J
micron (μ) [c]	1 μ = 1 μm = 10^{-6} m
unitate X [d]	
ster (st) [e]	1 st = 1 m^3
gamma (γ)	1 γ = 1 nT = 10^{-9} T
γ [f]	1 γ = 1 μg = 10^{-9} kg
λ [g]	1 λ = 1 μl = 10^{-6} l = 10^{-9} m^3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Această denumire a fost adoptată de cea de-a IV-a CGPM (1907) pentru comerțul cu diamante, perle fine și pietre prețioase.

b) Această valoare este cea a unității calorice, "IT" (5^{th} International Conference on Properties of Steam, Londra, 1956).

c) Această denumire a unității și simbolul ei, fuseseră adoptate de Comitetul Internațional în 1879 și reconsiderate de cea de-a IX-a CGPM (1948, Rezoluția 7).

d) Această unitate specială a fost folosită pentru a exprima lungimile de undă ale radiațiilor X: 1 unitate X = $1{,}002 \cdot 10^{-4}$ nm, aproximativ.

e) Această unitate specială folosită pentru măsurarea lemnului destinat încălzitului, a fost adoptată de Comitetul Internațional în anul 1879, cu simbolul "s". A IX-a CGPM (1948, Rezoluția 7) a înlocuit acest simbol prin "st".

f) Acest simbol este menționat în Proces Verbaux, CIMP, 1880, p.56.

g) Acest simbol este menționat în Proces Verbaux, CIMP, 1880, p. 30.

1.8.4 Formula dimensională

Conform principiului invarianței legilor fizicii, legile fenomenelor fizice trebuie să fie invariante față de orice schimbare a unităților de măsură. De aici rezultă că între unitatea de măsură derivată [A] și unitățile fundamentale L, M, T... ale unui sistem de măsură trebuie să existe relația:

$$[A] = L^{\alpha} \cdot M^{\beta} \cdot T^{\gamma} \ldots\ldots \qquad (1\text{-}14)$$

Această relație a primit denumirea de formulă dimensională a unității derivate [A]. Tehnicienii spun, mai pe scurt că formula (1-14) reprezintă "dimensiunile" unității derivate [A]. Exponenții α, β, γ,... au primit denumirea de dimensiunile unității derivate [A]; ei pot fi întregi sau fracționari, pozitivi sau negativi. Astfel, spunem că unitatea derivată [A] are dimensiunea α în raport cu unitatea de lungime, L, are dimensiunea β în raport cu unitatea de masă M și dimensiunea γ în raport cu unitatea timp T. Când unitatea derivată nu depinde de vreuna din aceste unități fundamentale, atunci dimensiunea respectivă este zero, ceea ce înseamnă că exponentul corespunzător este nul.

Metoda generală pentru stabilirea formulei dimensionale a unei unități derivate este următoarea:

Se pornește de la formula care definește mărimea respectivă și se trece la relația de condiție (care stabilește legătura dintre unitățile mărimilor cuprinse în formula respectivă). Se înlocuiesc apoi în relația de condiție unitățile prin simbolurile lor, respectiv prin formula dimensională simplă, făcându-se simplificările respective.

De pildă, pentru a stabili formula dimensională a unității de accelerație, se pornește de la relația:

$$A = \frac{V}{T} \qquad (1\text{-}15)$$

care definește accelerația unui punct material aflat în mișcare uniform variată. Notând cu a, v, t, valorile măsurate ale mărimilor din relația (1-15) se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a = k\frac{v}{t} \qquad (1\text{-}16)$$

în care k reprezintă coeficientul parazit, a cărui expresie este:

$$k = \frac{[v]}{[a]\cdot[t]} \qquad (1\text{-}17)$$

Punând condiţia k=1, se obţine relaţia de condiţie:

$$[a] = \frac{[v]}{[t]} \qquad (1\text{-}18)$$

care stabileşte legătura dintre unităţile celor trei mărimi din relaţia (1-15). În expresia (1-16) înlocuim unitatea de viteză prin formula sa dimensională, iar unitatea de timp prin simbolul T, întrucât este unitate fundamentală:

$$[a] = \frac{L\cdot T^{-1}}{T} = LT^{-2} \qquad (1\text{-}19).$$

S-a obţinut astfel formula dimensională a unităţii de acceleraţie. Formula dimensională se întrebuinţează, cu deosebire, în următoarele două cazuri:

a) La stabilirea denumirii dimensionale a unităţii derivate, pentru care nu există denumire convenţională. Într-adevăr unităţile derivate mai importante au câte o denumire convenţională, numită aşa pentru că se alcătuieşte cu ajutorul formulei dimensionale. De pildă, pentru a obţine denumirea dimensională a unităţii de viteză în SI, se porneşte de la formula dimensională:

$$[v]=L\cdot T^{-1} \qquad (1\text{-}20)$$

şi se înlocuiesc simbolurile unităţilor pentru denumirea lor convenţională din sistemul SI:

$$[v]_{SI}=m\cdot s^{-1} \qquad (1\text{-}21)$$

adică am căpătat denumirea unităţii de viteză în SI: metru de înmulţit cu secundă la minus unu.

b) La determinarea valorii numerice a unităţilor derivate, când schimbăm mărimea unităţilor fundamentale. Se ştie că alături de valoarea măsurată a unei mărimi se scrie întotdeauna unitatea cu care s-a făcut măsurarea. Bunăoară se scrie că viteza unui mobil este 3 $m\cdot s^{-1}$.

Fie a valoarea măsurată a unei mărimi $\underline{A}$ şi [A] unitatea derivată cu ajutorul căreia s-a făcut măsurarea. Expresia completă a valorii măsurate este:

$$a\cdot[A]=a\cdot L^{\alpha}\cdot M^{\beta}\cdot T^{\gamma} \qquad (1\text{-}22)$$

Să procedăm la o nouă măsurare, luând o altă unitate de măsură [A]′ definită de alte unităţi fundamentale: L′, M′, T′.

Noua valoare măsurată este a′:

$$a'\cdot[A]'=a'\cdot L'^{\alpha}\cdot M'^{\beta}\cdot T'^{\gamma} \qquad (1\text{-}23)$$

Pentru a trece de la valoarea măsurată a, la cealaltă valoare măsurată a′, trebuie să cunoaştem coeficienţii de echivalenţă ai unităţilor fundamentale:

$$L=k_1\cdot L';\ M=k_2\cdot M';\ T=k_3\cdot T'... \qquad (1\text{-}24)$$

Introducând aceste relaţii în expresia (1-22) se obţine:

$$a\cdot(k_1\cdot L')^{\alpha}\cdot(k_2\cdot M')^{\beta}\cdot(k_3\cdot T')^{\gamma}=a\cdot k_1^{\alpha}\cdot k_2^{\beta}\cdot k_3^{\gamma}\cdot L'^{\alpha}\cdot M'^{\beta}\cdot T'^{\gamma} \qquad (1\text{-}25)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi identificând cu (1-23):

$$a' = a \cdot k_1^{\alpha} \cdot k_2^{\beta} \cdot k_3^{\gamma} \qquad (1\text{-}26)$$

Aşadar, pentru a trece de la valoarea unei mărimi, exprimată cu anumite unităţi de măsură fundamentale, în altele trebuie să înmulţim valoarea numerică dată de coeficienţii de echivalenţă ai unităţilor fundamentale, ridicaţi fiecare la o putere egală cu dimensiunea unităţilor respective.

Exemplu: Se dă viteza de 36 km/h, în care unitatea de viteză este exprimată cu unităţi fundamentale: kilometrul şi ora. Ne propunem să exprimăm această viteză, luând ca unităţi fundamentale metrul şi secunda.

În acest caz avem:

a=36, L=km, T=h

L'=m, T's

Dar: km=1000m, deci k_1=1000

h=3600 s, deci k_2=3600

α=1; γ=-1.

Conform relaţiei (1-26) avem:

$a' = 36 \cdot 1000 \cdot 3600^{-1} = 36 \cdot \frac{1000}{3600} = 10$ m/s

Aşadar: 36 km/h = 10 m/s

Practic, calculul se face mai repede astfel: 36 km/h $= \frac{36 \cdot 1000}{3600} \frac{m}{s} = 10$ m/s,

dar acest calcul, după cum se poate constata uşor, se bazează pe consideraţii dimensionale.

Se poate observa că formula dimensională nu poate da nici o indicaţie cu privire la natura fizică a mărimii respective deoarece unei aceleiaşi formule dimensionale îi pot corespunde două sau mai multe unităţi derivate. De pildă, unitatea de lucru mecanic are aceeaşi formulă dimensională cu unitatea de moment al forţei, deşi aceste două unităţi sunt de natură cu totul diferită. Şi invers, unei aceleiaşi unităţi derivate îi pot corespunde formule dimensionale diferite. Bunăoară, unitatea de capacitate electrică are formule dimensionale diferite în sistemul CGS şi SI.

1.8.5. Standarde de stat ale României privind unităţile de măsură legale şi conversia valorilor numerice dintr-un sistem de unităţi în altul [36]

1. STAS 10093-75- Mărimi şi unităţi de măsură. Noţiuni generale.
2. STAS 737/1-72- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Unităţi fundamentale şi unităţi suplimentare.
3. STAS 737/2-72- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Unităţi derivate.
4. STAS 737/3-76- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Reguli de scriere a unităţilor SI.
5. STAS 737/4-76- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Prefixe SI.
6. STAS 737/5-73- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Multiplii şi submultiplii zecimali preferenţiali ai unităţilor SI.
7. STAS 737/6-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi de spaţiu şi timp. Unităţi de măsură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. STAS 737/7-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice fenomenelor periodice şi conexe. Unităţi de măsură.
9. STAS 737/8-73- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice mecanicii. Unităţi de măsură.
10. STAS 737/9-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice electromagnetismului. Unităţi de măsură.
11. STAS 737/10-76- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Unităţi de măsură caracteristice căldurii.
12. STAS 737/11-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice luminii şi radiaţiilor electromagnetice conexe. Unităţi de măsură.
13. STAS 737/12-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Acustică. Unităţi de măsură.
14. STAS 737/13-75- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice chimiei.
15. STAS 737/14-74- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi ale fizicii atomice şi nucleare şi ale radiaţiilor ionizate. Unităţi de măsură.
16. STAS 737/15-77- Sistemul Internaţional de Unităţi (SI). Mărimi caracteristice fizicii corpului solid. Unităţi de măsură.
17. STAS 9446-80- Unităţi de măsură care nu fac parte din Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) admise ca unităţi de măsură legale.
18. STAS 2848-72- Constante fizice universale. Valori numerice.
19. STAS 10085/1-75- Conversiunea valorilor numerice dintr-un sistem de unităţi în altul. Metode generale de conversie.
20. STAS 10085/2-75- Conversia valorilor numerice dintr-un sistem de unităţi în altul. Factori de conversie.
21. STAS 10085/3-75- Conversia valorilor numerice dintr-un sistem de unităţi în altul. Tabele de conversie.

1.9. Organizaţii internaţionale de standarde

Este momentul să ne îndreptăm atenţia spre activitatea de standardizare, cu alte cuvinte, către standardizarea şuruburilor, becurilor, sticlelor de coca-cola , şi în plus, către multe alte lucruri care pot fi standardizate, ca de exemplu, metodele analitice. Trebuie reamintit faptul că standardizarea practică în înţelesul modern al cuvântului, bazată pe activitatea în organizaţii internaţionale nu a putut începe efectiv decât în momentul în care ştiinţa măsurărilor a devenit suficient de avansată. Deci, standardizarea nu se poate lăuda cu o istorie lungă şi colorată. Cu toate acestea, se poate spune că activitatea de standardizare este, într-un fel, la fel de veche ca şi viaţa pe Pământ, sau chiar aşa de veche ca şi Universul. Însăşi Natura a arătat calea spre standardizare. De exemplu, ce este mai perfect standardizat decât atomul de hidrogen sau molecula de apă; cristalele solidelor sau moleculele proteinelor, care constituie materia vie, sunt de asemenea standardizate. Alte exemple, de data aceasta de domeniul standardizării industriale pot fi amintite: cuiburile de rândunică şi fagurii de ceară pentru mierea albinelor. Ca particule ale ansamblului, Natura efectuează totul conform unor reguli predominante (ştim, oricum, că natura nu este perfectă: se întâmplă unele nereguli, cromozomii sunt supuşi modificărilor datorită unor mutaţii,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultând, de exemplu, un tigru fără pete. Adesea există defecte în cristale, iar unii atomi se dezintegrează cauzând apariţia radiaţiei radioactive). Cu toate acestea se pare că Naturii nu-i place standardizarea absolută întrucât aceasta ar preveni evoluţia.

Istoria culturală a primelor societăţi omeneşti, relevă nu numai că aveau sisteme judiciare bine definite, dar erau folosite ca sisteme tehnice, care în parte, mai sunt aplicate şi astăzi. Deja pe timpul faraonului Tutmases, egiptenii făceau cărămizi standardizate. Şi piramida lui Cheops a fost înălţată cu 2500 ani înainte de Christos, pietrele fiind prefabricate la o mărime fixă. De asemenea, romanii au folosit dimensiuni standard pentru conductele orăşeneşti pentru apă.

Deşi toate acestea reprezentau încercări de a raţionaliza munca colectivă şi indica într-o anumită măsură semnale distinctive ale standardizării, semnificaţia lor poate fi comparată doar cu standardizarea la nivelul companiilor moderne.

Nu au fost identificate recorduri ale instituţiilor de standardizare naţionale care existau în secolul al XIX-lea, dar acest lucru poate fi înşelător, întrucât majoritatea acestor instituţii au avut un început timpuriu înainte de a dobândi recunoaşterea oficială. Oricum, se ştie cu siguranţă că prima organizaţie naţională de standardizare a fost creată în Marea Britanie la începutul acestui secol (1901) şi că în anii 1920, cel puţin o duzină de instituţii de standarde erau deja stabilite. Creşterea interesului pentru standardizare a devenit natural, mână-n mână cu expansiunea industrială în lume. Comerţul aflat în creştere a adus necesitatea pentru specificaţii standard. Aici existau alte cauze iminente: necesitatea proliferării a inutil de multe produse, controlul calităţii a început să joace un rol, a existat o necesitate pentru interschimbul părţilor tehnice, etc. Dar acesta a fost doar începutul. Cu creşterea gradului de integrare internaţională, a fost evident încă de la început că o cooperare internaţională intensivă în cadrul standardizării poate fi cheia succesului. Domeniul ingineriei electrice a fost printre primele care a realizat faptul că standardizarea internaţională va deveni o necesitate în lumea viitoare. După ani de activitate de pregătire, Congresul Internaţional de Electricitate (IEC), ţinut în SUA în anul 1904, a făcut următoarea motivare: aceste etape trebuiesc parcurse pentru a asigura cooperarea societăţilor tehnice ale lumii prin numirea unei comisii reprezentative pentru a integra standardizarea Nomenclaturii şi Evaluării Aparatelor Electrice şi a Măsurărilor. Apoi, în anul 1906, s-a format IEC, constituit din 14 comitete naţionale. Consiliul său s-a întrunit pentru prima dată în anul 1908 la Londra, şi a aprobat statutul său. Primul său preşedinte a fost Lordul Kelvin. În anul 1947, Oficiul Central a fost mutat de la Londra la Geneva.

În alte domenii, unde aprecierea standardizării făcea deja progrese, cu deosebire în ingineria mecanică, au avut loc discuţii la începutul secolului, cu intenţia de a crea o cooperare internaţională de-a lungul aceloraşi linii, cum existau în cadrul IEC. Cu toate acestea, acest lucru nu a fost posibil înainte de 1926 când încercările în acest sens nu au dat roade: atunci organizaţiile de standarde conducătoare din lume care erau în număr de aproximativ 20, s-au grupat în Federaţia Internaţională a Asociaţiilor de Standardizare (ISA). În plus, faţă de ingineria mecanică, accentul a fost pus în acel timp pe mărimile foilor textile şi cinematografice. Era deja clar că domeniul subiecţilor care eventual necesită standardizarea internaţională putea fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cnomm. Din păcate, în principal, datorită celui de al doilea război mondial funcționarea ISA a devenit invalidă și activitatea ei s-a încheiat în anul 1942.

Înființarea ISO. La scurt timp după sfârșitul celui de al II-lea război mondial, în spiritul atitudinii Națiunilor Unite nou fondate, s-a făcut o încercare de a rezuma cooperarea realizată pe plan internațional. Astfel, în anul 1946, delegați din 25 de națiuni s-au întrunit la Londra pentru a discuta necesitatea înființării unei noi organizații, care să faciliteze coordonarea internațională și unificarea standardelor industriale. Discuțiile au dus la înființarea Organizației Internaționale de Standarde (ISO), care a început să funcționeze la 23 mai 1947.

La momentul creerii ISO, existau mai mult de 150000 de standarde naționale. Prima sarcină evidentă pentru ISO a fost aceea de a armoniza aceste standarde, dar în anii postbelici, activitatea națională a avut prioritate. Ca o consecință, activitatea ISO nu a început cu adevărat până la începutul anilor 1950. Oricum, în perioada de început s-a făcut greșeală prin concentrarea acestei activități asupra standardelor abstracte de bază pentru ingineria mecanică. Progresul în aceste subiecte a fost încetinit datorită practicilor mult diferite în țările puternic industrializate, care aveau rădăcini atât de adânci, astfel încât nu vroiau să-și schimbe propriile standarde de bază. Este totuși de învățat o lecție din toate aceste dezvoltări, și anume: lecția discuțiilor și tratativelor internaționale.

Cu toate acestea, pe parcursul următoarei decade (perioada anilor 1960) s-a realizat un progres substanțial, întrucât activitatea ISO s-a deplasat spre tehnologii mai noi. Standardizarea a avansat mult mai rapid și standardele ISO au fost alese rapid și implementate în domeniile noi ca: energia atomică, ingineria chimică, domeniul pesticidelor, al ambalajelor, calculatoarelor și procesarea datelor în întreaga lume.

Pătrunderea reală în standardizare s-a realizat în perioada anilor 1960. Motivele au fost multe, aici putând fi enumerate câteva dintre cele mai probabile:

- revoluția realizată în domeniul metodelor de transport, lucru care a contribuit la o creștere explozivă a comerțului internațional;
- dezvoltarea companiilor internaționale și a intereselor lor;
- interesul crescând în standardizarea internațională în multe țări în curs de dezvoltare;
- a existat o cerință pentru standardele internaționale, care a dus la lărgirea rolului ISO, aceasta ducând la un loc tot mai multe grupuri de interese diferite, unul important fiind deplasarea consumatorilor;
- recunoașterea de către organizațiile internaționale a necesității standardelor internaționale.

La începuturile anilor 1970, existau deja 2000 de standarde ISO și încă un număr egal se aflau în pregătire. Componența ISO consta acum în 55 de comitete naționale membre și 15 membrii corespondenți. Mai mult de 70 % dintre membrii erau instituții guvernamentale sau organizații incorporate în legea publică, celelalte având legături strânse cu guvernele din propriile țări.

Tendințele dezvoltării viitoare, care se puteau întrevedea deja cu o decadă în urmă, s-au îngustat, deși astăzi acestea formează o parte substanțială a activității. De o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

importanță particulară deosebită, datorită puternicei integrări internaționale, este domeniul transporturilor, care se bucură curent de prioritate în activitatea ISO. Standarde internaționale pentru autovehicole și vagoane, avioane, vapoare, containere și ambalaje, facilitează schimbul de bunuri și servicii. Construcțiile și procesarea informației sunt domenii în care comerțul internațional și independența fac imperative standardele lumii.

IEC - Comitetul Internațional pentru Electricitate

Întorcându ne la pionerii standardizării, inginerii electricieni, trebuie notat că în prezent IEC este compus din 42 de comitete naționale și are mai mult de 7600 de comitete tehnice, subcomitete și tehnici de lucru acoperind întreg domeniul electric.

Electricitatea și-a asumat o poziție dominantă în societatea modernă și este aproape imposibil să concepi viața modernă fără ea. Oricum, avem experiența a ceea ce se întâmplă când distribuția electricității nu funcționează. Energia, comunicațiile, calculatoarele și instrumentele de măsură sunt cu toate dependente mai mult sau mai puțin de electricitate.

Lista subiectelor acoperite de IEC este foarte relevantă în acest sens:

- unități, simboluri, terminologie, domenii standard și metode test standard electrice;
- materiale importante în practica electrotehnică: cupru, aluminiu, izolatori lichizi și solizi, materiale magnetice;
- aparate utilizate în generarea energiei, transmiterea energiei și industrie;
- componente ale instalațiilor electrice: cabluri, instrumente, relee, baterii, lămpi, ventilatoare și îmbinări;
- componente și ansamble electronice utilizate în televiziune și radio-comunicații și în sisteme de comandă industrială;
- performanța, siguranța și încrederea folosirii energiei electrice și controlul electric în clădiri, vapoare, transport în comun, mașini unelte, spitale, controlul de proces, utilizări specializate în sudură, încălzire, răcire și condiționarea aerului.

Noile descoperiri din fizică și electrotehnologie au împins înainte frontierele, lucru care a dus la o tot mai mare lărgire a domeniului de activitate al IEC. Nu numai noile procese generatoare de energie au nevoie de standardizare, dar și microprocesoarele și roboții sunt la fel de importanți, iar compatibilitatea diferitelor sisteme este de mare valoare economică. În acest sens, companiile multinaționale acționează pentru a reduce efectele diferitelor reglementări naționale, care adesea constituie bariere tehnice în comerț.

Cooperare între ISO și IEC. Atât ISO cât și IEC au sediul la Geneva. Scopurile ISO se referă la standardizarea din toate domeniile, exceptând standardele din ingineria electrică. Este clar, deci că ISO are un sector copleșitor mai larg decât responsabilitățile, nu contează cum judecă: numărul standardelor este mai mare și valorile economice ale aspectului siguranței, legat de activitățile corespunzătoare, este, de asemenea mai larg. Pe de altă parte, datorită dominanței electricității în societate IEC are responsabilități pentru un sector care penetrează prin majoritatea celorlalte domenii ale standardizării. Corespunzător, poți fi înclinat să crezi că unirea acestor două organizații ar avea un efect benefic asupra standardizării, în general. Există suprapuneri apreciabile în activitatea lor la nivel național, dar există

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mereu pericolul ca unele aspecte, situate în "ţara nimănui" dintre electric şi ne-electric, să fie uitate.

S-au făcut multe propuneri referitoare la fuzionarea ISO şi IEC, dar acestea nu s-au materializat încă. Principalul obstacol pare a fi inerţia umană: nu este o sarcină uşoară să întrerupi activitatea unei vechi şi respectabile organizaţii. Oricum, inginerii de profil electric sunt probabil cei fără tragere de inimă, ei se uită de sus la ne-electricieni. În acelaşi context, alţi specialişti, cum ar fi chimiştii, fizicienii, inginerii constructori, etc. pot cere înfiinţarea propriei organizaţii internaţionale de standarde Din fericire, nu o fac! Mişcarea de fuzionare va începe la nivel naţional, unde beneficiile sunt mai clar enumerate în siguranţă sporită şi în salvarea timpului şi a banilor. Putem spera la timpuri mai bune. Astfel, Portugalia şi Spania şi-au reorganizat recent instituţiile de standarde, trecând prin fuzionări.

Desigur, fosta Uniune Sovietică şi unele instituţii de standarde ale unor ţări în curs de dezvoltare, au avut de la început organizaţii unificate.

1.10. Organizaţii regionale şi alte organizaţii de standarde

În afară de ISO şi IEC, la ora actuală, există în lume o serie de organizaţii regionale şi alte organizaţii care desfăşoară activităţi importante în domeniul standardizării. În cele ce urmează vor fi amintite cele mai importante organizaţii regionale de standardizare, cu scurte detalii asupra alcătuirii şi scopurilor lor.

Comitetul European pentru Standardizare ≡ CEN, a fost creat neoficial în anul 1957, în legătură cu activitatea de pregătire pentru înfiinţarea Comunităţii Economice Europene (EEC) şi a Asociaţiei Europene a Liberului Schimb (EFTA). Oficial, activitatea comitetului a fost recunoscută în anul 1961, în scopul promovării documentelor obişnuite de standardizare pentru a facilita comerţul. El are ca membri, organizaţiile naţionale de standarde ale ţărilor EEC şi EFTA. În anul 1975, CEN a devenit o asociaţie non-profit sub jurisdicţie belgiană. Iniţial, ideea din documentele de unificare CEN a fost de a realiza alinierea standardelor naţionale ale membrilor săi În anul 1970, CEN a decis să înceapă publicarea Standardelor Europene, care nu sunt doar simple recomandări, ci de fapt îi leagă pe membrii săi: statutul le cere ţărilor membre ca după ce au acceptat un Standard European să publice un standard naţional identic.

Intenţia organizaţiei nu este de a concura cu ISO, ci mai curând de a trasa Standardele Europene bazate pe standardele internaţionale şi de a încerca să le îmbunătăţească.

Comitetul European pentru Standardizare Electrotehnică ≡ CENELEC a fost creat în anul 1972 prin combinarea Organizaţiei de Standardizare Electrotehnică a EEC şi EFTA, numit CENEL şi fondat în 1960 şi Organizaţia de Standardizare Electrotehnică a ţărilor EEC, numită CENELCOM. Este contemporanul şi echivalentul electrotehnic al CEN şi are aceleaşi scopuri în cadrul domeniului său specific şi în mare, aceeaşi concentraţie. Scopul CENELEC este de a trasa documente de armonizare bazate pe standarde IEC, decât să producă standarde proprii. O realizare a fost identificarea detaliată de comerţ prezentată de divergenţe în acorduri tehnice internaţionale, cu alte cuvinte, publicaţiile IEC.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Comisia de Standarde Pan-Americană ≡ COPANT a fost înfiinţată în anul 1965 şi membrii săi cuprind SUA, Mexic şi majoritatea republicilor Sud-Americane. Ea coordonează activitatea de standardizare la nivel regional a 15 institute, dintre care unul, Institutul Central American pentru Cercetare Industrială şi Tehnologică (ICAIT), este format din cele cinci republici Central Americane. Politica COPANT este de a utiliza standardele ISO, IEC, FAO (Organizaţia Naţiunilor Unite pentru Alimentaţie şi Agricultură) pentru dezvoltarea de standarde în Piaţa Comună a Americii Latine.

Organizaţia Regională Africană de Standarde ≡ ARSO a fost întemeiată în anul 1977, ca o organizaţie interguvernamentală Africană. Obiectivele sale majore sunt de a promova standardizarea, controlul calităţii, activităţile de certificare şi metrologie în Africa, elaborează standarde regionale africane şi coordonează contribuţia şi participarea statelor membre la activitatea internaţională de standardizare.

Organizaţia Arabă pentru Standardizare şi Metrologie ≡ ASMO a luat fiinţă în anul 1968 ca o agenţie specializată în cadrul Ligii Statelor Arabe. Scopurile sale de bază sunt foarte asemănătoare cu ceea ce s-a spus în legătură cu COPANT. Are ca membrii: Iordania, Irak, Siria, Republica Arabă Unită (Egipt), Kuweit, Liban şi Libia.

Consiliul de Asistenţă Economică Mutuală ≡ CMEA sau COMECON a fost fondat în 1949, dar a devenit semnificativ economic doar după 1953, când standardizarea a jucat un rol central în cooperare. Pentru coordonarea activităţilor de standardizare în cadrul acestui consiliu, exista o Comisie Fixă Specială. Membrii acestui consiliu au fost: Bulgaria, Cuba, Cehoslovacia, R. D. Germană, Ungaria, Mongolia, Polonia, România, Uniunea Sovietică şi Vietnam. Iugoslavia a participat din 1964 în probleme de interes mutual.

Acordul de Cooperare pentru Standardizare Internaţională ≡ INSTA a fost semnat de ţările scandinave în anul 1971. Cooperarea ţinteşte către puncte comune în activitatea de standardizare internaţională şi schimbul de informaţie.

Organizaţia Naţiunilor Unite are un număr de organizaţii care lucrează sub auspicii care sunt puternic implicate în standardizare. Câteva dintre aceste organizaţii vor fi enumerate în cele ce urmează:

Comisia Economică Europeană ≡ EEC are un grup intitulat Oficialii Guvernamentali Responsabili de Politica de Standardizare care a pregătit recomandări pentru utilizarea în practică a "reformei standard", în legătură cu interfaţa. În plus, EEC are un număr de comitete speciale care se ocupă de standardizarea domeniilor particulare.

Organizaţia Internaţională a Muncii ≡ ILO şi Organizaţia Naţiunilor Unite pentru Educaţie, Ştiinţă şi Cultură ≡ UNESCO desfăşoară activităţi considerabile de standardizare. Comisia Codex Alimentarius (CAC) efectuează un Program de Standarde Alimentare care este un efort unit al FAO şi WHO (Organizaţia Mondială a Sănătăţii); şi OECD (Organizaţia de Cooperare Economică şi Dezvoltare), a fost, de asemenea activă în procedura de standarde pentru diverse produse, de exemplu, pentru maşini agricole şi pentru inspecţiile oficiale ale vegetalelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.11. Standardizarea în România

Pentru creşterea contribuţiei şi mărirea răspunderilor ce revin organelor centrale ale statului, şi celor locale, unităţilor economice şi personalului acestora, în România a fost creat cadrul legislativ corespunzător în domeniul asigurării calităţii produselor şi serviciilor prin standardizare, elaborându-se, în acest scop, o serie de acte normative şi documente. În scopul realizării unor acţiuni concrete, a fost iniţiat prin legea nr. 35/1971 un organ central specializat, denumit Inspectoratul General de Stat pentru Controlul Calităţii Produselor (IGSCCP) denumit ulterior Oficiul de Stat pentru Calitate, apoi Comisia Naţională pentru Standarde, Metrologie şi Calitate, iar în prezent Asociaţia de Standardizare din România (ASRO).

Organismul naţional de standardizare din România, ***Asociaţia de Standardizare din România (ASRO)*** [37], este o persoană juridică de drept privat, de interes public, având statut juridic de asociaţie fără scop lucrativ, în baza Legii nr. 21/1924, al cărei scop principal este de a dezvolta standardizarea naţională, europeană, regională şi internaţională. Acest organism trebuie să aplice principiile de bază ale standardizării naţionale şi are următoarele atribuţii principale:

a) elaborarea şi aprobarea, reconfirmarea, modificarea şi anularea standardelor naţionale, precum şi adaptarea standardelor internaţionale şi a standardelor europene ca standarde naţionale.

b) stabilirea principiilor şi metodologiei standardizării naţionale, în conformitate cu prevederile "Ordonanţei privind activitatea de standardizare în România" a Guvernului României din 30.01.1998 şi cu regulile standardizării europene şi internaţionale precum şi dezvoltarea colaborării cu părţile interesate în standardizarea naţională;

c) elaborarea şi implementarea programului de standardizare naţională;

d) reprezentarea României şi participarea în organismele neguvernamentale internaţionale şi europene de standardizare, respectiv, în Organizaţia Internaţională de Standardizare (ISO), Comisia Electrotehnică Internaţională (CEI), Comitetul Internaţional de Standardizare (CEN), Comitetul European de Standardizare în Electrotehnică (CENELEC) şi Institutul European pentru Telecomunicaţii (ETSI) precum şi în oricare alt organism internaţional sau regional de standardizare;

e) colaborarea în domeniul standardizării naţionale cu organismele din alte ţări;

f) editarea, publicarea şi difuzarea standardelor naţionale şi a altor publicaţii din domeniul standardizării naţionale;

g) colectarea, prelucrarea, stocarea şi diseminarea de informaţii în domeniul standardizării naţionale;

h) acordarea dreptului de utilizare a mărcilor naţionale de conformitate cu standardele naţionale, la cerere, pentru produsele şi serviciile conforme cu standardele naţionale, pe baza procedurilor proprii organismului naţional de standardizare sau, după caz, mandatarea de organisme de certificare pentru acordarea acestui drept;

i) efectuarea de operaţiuni de import-export şi comercializare de standarde, documentaţii şi literatură de standardizare, cu respectarea prevederilor din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

convenţiile internaţionale sau bilaterale încheiate de organismul naţional de standardizare în acest sens;

j) prestarea de servicii de consultanţă, expertiză, instruire, transfer de cunoştiinţe, asistenţă tehnică şi altele asemenea, în domeniul standardizării şi al asigurării calităţii;

k) publicarea şi implementarea regulilor privind aplicarea mărcilor de conformitate cu standardele internaţionale şi europene;

l) crearea unui climat favorabil aplicării standardelor naţionale în economie şi dezvoltării standardizării în România.

Printre obligaţiile organismului naţional de standardizare ASRO mai pot fi amintite:

-să elaboreze standardele naţionale în cadrul comitetelor tehnice de standardizare constituite în diverse domenii de activitate;

-să asigure, în cadrul comitetelor tehnice de standardizare, reprezentarea echilibrată a părţilor interesate, în mod deosebit a producătorilor, a distribuitorilor, a consumatorilor şi a autorităţilor;

-să constituie şi să ordoneze sistematic colecţia de standarde naţionale şi proiecte ale acestora, de standarde europene sau internaţionale şi proiectele acestora, de standarde naţionale din alte ţări, cât şi de alte documente din domeniul standardizării;

-să asigure oricărei persoane interesate la cerere, standardele şi documentele menţionate la punctul precedent;

-să asigure, conform Acordului referitor la barierele tehnice din calea comerţului al Organizaţiei Mondiale a Comerţului, la care România este parte, funcţionarea punctului de informare pentru standarde şi reglementări tehnice şi să pună la dispoziţie oricăror persoane informaţii din baza de date ale acestuia;

-să stabilească, prin reguli de procedură, în principal, următoarele:

a) modul şi condiţiile de participare la standardizarea naţională;

b) pregătirea şi publicarea programelor de standardizare naţională şi de includere de noi teme în acestea;

c) publicarea proiectelor de standarde naţionale şi tratarea observaţiilor în legătură cu acestea;

d) elaborarea şi aprobarea, reconfirmarea, modificarea şi anularea standardelor naţionale;

e) modul de realizare a contestaţiilor referitoare la elaborarea şi aprobarea, reconfirmarea, modificarea şi anularea standardelor naţionale;

f) modalităţi de publicare a standardelor naţionale;

g) înregistrarea standardelor naţionale;

h) modul de participare la standardizarea europeană şi internaţională;

să publice, în scopul de a asigura informarea publică:

a) programul de standardizare naţională;

b) lista proiectelor de standarde naţionale;

c) data aprobării şi data publicării standardelor naţionale;

d) data anulării şi modificării standardelor naţionale;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e) actualizările şi completările colecţiilor de standarde şi de proiecte ale acestora şi de documente din domeniul standardizării.

f) alte informaţii relevante privind standardizarea naţională;

-să păstreze fondul documentar naţional de standarde;

-să îndeplinească orice alte atribuţii, prevăzute în alte acte normative, în legătură cu scopul său principal.

Statutul ASRO prevede următoarele:

A. Poate fi membru al organismului naţional de standardizare, cu aprobarea adunării generale, orice persoană juridică care este de acord cu statutul său şi doreşte să susţină realizarea scopului acestuia;

B. Adunarea generală a membrilor organismului naţional de standardizare este structurată în colegii după cum urmează:

a) Colegiul organismelor acreditate, care poate cuprinde laboratoare şi organisme de certificare şi de inspecţie acreditate, precum şi organizaţii fără scop lucrativ ale acestora;

b) Colegiul beneficiarilor, care poate cuprinde persoane juridice care sunt interesate în standardizarea naţională, cum sunt agenţii economici, inclusiv interprinderi mici şi mijlocii, organizaţii patronale, camere de comerţ şi industrie, organizaţii financiar-bancare şi de asigurări, asociaţii profesionale, federaţii şi confederaţii sindicale precum şi altele, inclusiv asociaţii fără scop lucrativ ale acestora;

c) Colegiul consumatorilor, care poate cuprinde organizaţii fără scop lucrativ de apărare a intereselor consumatorilor, ale persoanelor cu handicap, al apărării drepturilor omului, din domeniul protecţiei mediului şi altele asemenea;

d) Colegiul cercetării-dezvoltării şi inovării, care poate cuprinde instituţii de învăţământ, persoane juridice care au activitate preponderentă de cercetare-dezvoltare, centre de transfer tehnologic, de incubare şi de inovare, de dezvoltare locală şi a intreprinderilor mici şi mijlocii, altele asemenea, precum şi asociaţii fără scop lucrativ ale acestora.

C. Proceduri de vot şi de luare a deciziilor, cât şi o structură a organelor de conducere şi de administrare, care să asigure reprezentarea echilibrată a fiecărui colegiu, respectiv a intereselor reprezentate în acestea;

D. Organismul naţional de acreditare (AARO) este membru de drept al organismului naţional de standardizare precum şi al consiliului de administraţie al acestuia; reprezentantul organismului naţional de acreditare nu poate avea nici o altă funcţie în consiliul de administraţie în afară de aceea de simplu membru al acestuia.

Actele şi documentele referitoare la asigurarea calităţii produselor în România se clasifică în trei mari grupe, şi anume:

-acte normative care reglementează calitatea şi aspecte ale calităţii produselor, ca de exemplu: Legea calităţii, produselor şi serviciilor nr. 7/1977, Legea contractelor economice, Legea metrologiei, Legea privind tipizarea şi standardizarea produselor, normarea tehnică a consumurilor materiale şi energetice, ridicarea calităţii şi nivelului tehnic al produselor (Legea nr. 20/1984) şi altele:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-documente care prescriu calitatea produselor: standarde de stat, standarde de ramură, standarde de intreprindere, caiete de sarcini, procese verbale de omologare, documente tehnice şi constructive;

-documente care certifică calitatea produselor: certificate de garanţie, certificate de calitate şi buletine de analiză;

Prin intermediul actelor normative şi documentelor menţionate au fost stabilite:

* atribuţii privind asigurarea şi controlul calităţii specifice fiecărei trepte organizatorice la toate nivelurile ierarhice ale organelor statului;

* atribuţii şi obligaţii în interiorul unităţilor producătoare, compartimentelor şi a tuturor persoanelor implicate direct sau indirect în procesul de fabricare a produselor;

Dintre atribuţiile mai importante pot fi amintite:

* asigurarea elaborării unor documente tehnice şi de proiectare a produsului net de înalt nivel calitativ şi verificarea acestora;

* verificarea calitativă a materiilor prime şi a materialelor care intră în procesul fabricaţiei;

* respectarea procesului tehnologic omologat;

* efectuarea controlului tehnic de calitate pe faze de fabricaţie şi - în final - verificarea calităţii de recepţie;

* specializarea şi perfecţionarea profesională a personalului.

În acest sens Legea calităţii produselor şi serviciilor, în articolul 2 precizează: "Nivelul calitativ al produselor şi regulile de bază pentru verificarea acestuia se stabilesc în mod unitar prin standarde, norme tehnice, caiete de sarcini, care se aprobă de către organele economice producătoare şi executante de lucrări sau beneficiare de produse şi servicii pentru unităţile de cercetare ştiinţifică şi inginerie tehnologică, de proiectare, organe tehnice de control, ministere, celelalte organe centrale şi locale."

Activitatea de standardizare, respectiv elaborarea, aprobarea şi aplicarea standardelor pe întreaga economie, în România, este reglementată de legea nr. 20/1984. În viziunea acestei legi şi conform celor enunţate anterior:

Standardul constituie un ansamblu de reguli tehnice obligatorii prin care se stabilesc - potrivit nivelului dezvoltării tehnice într-un anumit moment - însuşirile tehnico-economice pe care trebuie să le îndeplinească un produs, precum şi prescripţiile privind recepţia, marcarea, depozitarea, transportul, etc. ale acestuia.

Standardele în România sunt elaborate de către organele competente legal şi acestea pot fi:

* Standarde de stat (STAS-uri)
* Standarde de ramură (STR-uri)
* Standarde de intreprindere (STI-uri)

Standardele de stat totalizează teme de interes general, la nivel naţional şi cu caracter obligatoriu în întreaga economie.

În România, primele standarde naţionale (de stat) au fost adoptate în anul 1949. Pe plan internaţional primele standarde naţionale au apărut în Anglia începând cu anul 1901. Au urmat apoi Germania (1917), SUA şi Franţa (1918), URSS (1923).

Standardele de stat româneşti poartă un indicativ format din literele STAS, numărul de ordine respectiv şi ultimele două cifre ale anului intrării în vigoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numerotarea standardelor naţionale, în majoritatea ţărilor se face de la 0 la n, în ordine cronologică conform apariţiei lor. Sunt ţări care adaugă după număr ultimele două cifre ale anului în care s-a aprobat standardul (URSS-CSI), altele adaugă întreg anul de aprobare (Anglia); există şi ţări care folosesc un alt sistem de numerotare.

În România, activitatea de elaborare a standardelor de stat este coordonată de către Asociaţia de Standardizare din România sub egida Ministerului Cercetării şi Tehnologiei.

Standardele de ramură (STR) abordează teme de interes general sau parţial al unei ramuri economice. Prescripţiile înscrise în aceste standarde trebuie să respecte prevederile din standardele de stat. De regulă, produsele şi lucrările care fac obiectul schimbului între unităţi sunt reglementate numai prin standarde de stat şi ramură.

Standardele de intreprindere (STI) se aplică numai pentru bunurile care se fabrică în scopul utilizării proprii în cadrul intreprinderii sau al cooperării în producţie dintre unităţi.

Pentru ridicarea calităţii produselor la nivelul celor mai bune realizări pe plan mondial, standardele de stat trebuiesc revizuite periodic, modernizate şi actualizate, bine fundamentate din punct de vedere tehnico-ştiinţific şi economic. STR şi STI se examinează anual în vederea revizuirii sau confirmării.

În afara standardelor generale care impun condiţii calitative la nivelul exigenţelor actuale, un rol deosebit îl reprezintă standardele specializate pentru controlul calităţii. Apariţia şi diversificarea tipurilor şi planurilor de control, a impus necesitatea unei standardizări în acest domeniu. Iniţial au apărut standardele naţionale, ulterior Organizaţia Internaţională de Standardizare (ISO) a luat iniţiativa unificării lor - acolo unde a fost posibil - sub forma standardelor ISO.

Alte reglementări:

* ***Normele tehnice***, reglementate prin HCM nr. 1899 din 1960, reprezintă documentaţia tehnico-economică care cuprinde prescripţiile de calitate ale unui produs şi ţin temporar locul standardelor.

Nomele tehnice pot fi:

-de ramură (departamentale), elaborate şi aprobate de organele centrale şi locale care au în subordine unităţi productive;

-de intreprindere (normă internă -N.I.) care se elaborează, se aprobă şi se aplică numai într-o singură intreprindere.

Elaborarea normelor tehnice se face pe baza unui plan anual, aprobat de către organul titular (central sau local) al intreprinderilor producătoare.

* ***Caietul de sarcini***, este un document tehnico-normativ care vine să întregească prevederile contractelor economice de furnizare, cu acei parametrii ai produsului care nu sunt reglementaţi prin standarde sau norme tehnice.

Caietul de sarcini se utilizează, de regulă, pentru produsele unicate de serie mică sau cu parametrii constructivi şi de calitate de mare complexitate. El se elaborează prin conlucrarea furnizorului cu beneficiarul, stabilindu-se pe lângă nivelul de calitate al produsului şi modalităţile de recepţie, ambalare, livrare, metodele de control, etc.

În unele cazuri, caietele de sarcini se folosesc în multe intreprinderi producătoare, de regulă, subordonate aceluiaşi for.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* ***Certificatul de omologare***, este documentul prin care se face operaţiunea de omologare a produsului. Omologarea se efectuează în comun de către părţile interesate în scopul de a verifica dacă produsele noi - adică cele care se execută pentru prima dată sau cu alţi parametrii de bază - corespund documentaţiei tehnico-economice.

De regulă, omologarea produselor se face în două etape:

-aprobarea omologării preliminare (de prototip) în urma căreia unitatea producătoare poate trece la:

-pregătirea fabricaţiei şi execuţia seriei zero.

Conform art. 27 din Legea nr. 27/1977, intreprinderile producătoare nu au voie să introducă în fabricaţia de serie produse noi fără prealabila lor omologare.

* ***Certificatul de garanţie***, este documentul prin care se garantează calitatea produsului. Articolul 15, aliniatul 4 din Legea nr. 71/1969 şi articolul 49 din legea nr. 7/1977, prevăd obligaţia intreprinderii producătoare de a garanta buna folosire sau funcţionare îndelungată. Un certificat de garanţie cuprinde:

-denumirea completă a produsului;

-data livrării către unitatea beneficiară, sau data când a avut loc vânzarea, termenul de garanţie (în cazul bunurilor vândute către populaţie se indică unitatea specializată în remedierea eventualelor defecţiuni care pot să apară în interiorul termenului de garanţie);

-semnătura conducătorului unităţii producătoare şi a şefului compartimentului de control ori a persoanelor delegate în acest scop;

-confirmă calitatea produsului;

-garantează cumpărătorului remedierea viciilor aparente sau ascunse, ivite în perioada de garanţie care în mod obligatoriu va fi înscrisă în certifcat.

Certificarea calităţii se va înscrie separat în documentele de plată, împreună cu termenul de garanţie înăuntrul cărora unitatea producătoare este obligată, la cererea, reclamaţia sau scrisoarea cumpărătorului, să execute reparaţia, întreţinerea sau revizia periodică. În cazul în care bunurile care urmează a fi garantate pentru buna funcţionare sunt livrate unor beneficiari - intreprinderi producătoare, netrimiterea certificatului de garanţie se sancţionează cu penalitate de 2 % din valoarea bunului expediat (art.1, litera 7 din HCM nr. 306/1970).

* ***Certificatul de calitate*** reprezintă documentul de bază care certifică calitatea produselor în raporturile dintre unităţile economice. Certificatul de calitate trebuie să menţioneze încercările fizice, mecanice, chimice, organoleptice şi probele la care a fost supus produsul în conformitate cu documente tehnico-normative sau alte condiţii de calitate prevăzute în contract.

Pentru produsele la care certificarea calităţii nu se face prin certificate de garanţie sau buletine de analiză, ci numai prin certificate de calitate, cu acordul Comisiei Guvernamentale pentru raţionalizarea sistemului de evidenţă în unităţile de stat, s-a realizat tipizarea acestor documente economice.

Certificatul de calitate se semnează de către conducătorul unităţii şi de către şeful compartimentului CTC. Livrarea produselor fără certificatul de calitate se sancţionează cu contravenţie (art. 81, punctul III, litera I din legea nr. 7/1977) şi atrage sancţionarea celor vinovaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De asemenea, certificarea calității printr-o atestare neconformă constituie contravenție ce se sancționează (același articol, litera m).

* ***Buletinul de analiză*** este un document de certificare a calității prin care se face o descriere detailată a anumitor caracteristici fizice, chimice, mecanice, etc. ale produsului.

De regulă, produsele pentru care se întocmește buletinul de analiză sunt atestate calitativ și prin certificatul de calitate. Buletinul de analiză se emite de către unitatea producătoare dacă aceasta are laboratoare proprii sau dispune de laboratoarele altor unități pe baza datelor înscrise în registrul de analize, probe sau încercări. Netrimiterea buletinului de analiză se sancționează cu penalități și cu refuzul de plată.

Conform legislației în vigoare, realizarea și livrarea de produse trebuie să corespundă parametrilor de calitate prevăzuți în standarde, norme tehnice, caiete de sarcini și contracte. Pentru realizarea acestui deziderat personalul direct și indirect productiv, conducerile unităților economice și organele de control au obligația să ia toate măsurile care se impun pentru a nu admite nici o abatere de la normele de calitate.

1.12. Scopurile, principiile, prepararea, evaluarea și lansarea standardelor

1.12.1. Generalități

Secțiunile următoare ale acestui capitol se vor ocupa cu filozofia și prepararea standardelor, evaluarea și lansarea acestora în general. Experiența și punctele de vedere ale Organizației Internaționale de Standardizare (ISO) în acest domeniu vor constitui liniile generale indicatoare în această prezentare [9].

Într-o secțiune anterioară s-a menționat despre grupul activ al Comunității Economice Europene (ECE) intitulat "responsabili pentru politica de standardizare" Cu câțiva ani în urmă ei au dat următoarea definiție standardului;

"O specificație tehnică sau alt document disponibil publicului, elaborat cu consensul sau aprobarea generală a tuturor intereselor afectate de el, bazat pe rezultatele consolidate ale științei, tehnologiei și experienței, cu scopul de a promova beneficiile optime ale comunității, aprobat de un organism recunoscut."

Specificației tehnice i s-a dat următoarea definiție:

"O specificație tehnică este o afirmație concisă care stă la baza nivelelor de calitate, performanță, dimensiuni sau a altor caracteristici ale unui produs. Ea include precizări de tipul: unde este aplicabilă, terminologie, testare, ambalare, marcare sau cerință de etichetare și coduri de practică, în măsura în care afectează produsele și nu procesele."

Termenul nu este confirmat pentru produse industriale. Este evident faptul că o specificație poate fi standard, parte a unui standard sau independentă de orice standard

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Producerea unui standard este un proces abstract, efortul de standardizare este foarte asemănător cu cel depus pentru o "invenţie", a cărei logică poate fi descrisă în scris sau utilizând o reprezentare grafică. Nu este posibil să scoţi în evidenţă vre-un fenomen real ca standard. În practică, documentul conţinând informaţia este denumit adesea "standard". De asemenea, standardul poate lua forma unei unităţi fundamentale sau a unei constante fizice, de exemplu, "metrul" sau "secunda". Oricum, ceea ce este semnificativ, este faptul că orice ar conţine regulile pentru încercarea obişnuită a unei activităţi, pot fi aprobate de către o autoritate cunoscută.

Tradiţional, terminologia, dimensiunile şi metodele de testare au fost aspectele importante ale activităţii internaţionale de standardizare. Majoritatea standardizării realizate de ISO se ocupă de unul dintre aceste aspecte. O hibă tehnică comună o constituie cerinţa de bază pentru o înţelegere internaţională în probleme de standardizare, dar aceasta are implicaţii mult mai largi.

O a patra grupă în această categorie de scopuri ale standardizării implică standarde de performanţă, incluzând probleme de siguranţă şi calitate. Un exemplu în acest sens îl constituie standardul internaţional pentru căşti de protecţie, care permite compararea căştilor din diferite ţări.

1.12.2. Scopurile standardizării

Conform concepţiei ISO, scopurile moderne ale standardizării pot fi rezumate în şase titluri, după cum urmează:

1. Simplificarea varietăţii crescânde a produselor şi procedurilor în viaţa şi activitatea umană;
2. Comunicarea;
3. Economia globală;
4. Siguranţă, sănătate şi protecţia mediului;
5. Protecţia consumatorilor şi a intereselor;
6. Eliminarea barierelor comerciale;

În cele ce urmează se va încerca să se realizeze o privire atentă de ansamblu a scopurilor către care tind standardizatorii.

Întrucât complexitatea proceselor industriale creşte simultan cu creşterea şi diversificarea producţiei în majoritatea domeniilor eforturilor umane - în căutarea ordinii interdisciplinare - devine necesară schematizarea şi clasificarea posibilităţilor alternative ale operaţiilor şi, dacă este necesar, restrângerea lor. Această necesitate de simplificare poate fi considerată ca principala bază de la care pot fi derivate alte scopuri ale standardizării. Dacă scopul standardizării este simplificarea, atunci evident, una dintre principalele metode de a o obţine este reducerea la minim a varietăţii bunurilor. Reducerea varietăţii poate fi aplicată la toate nivelurile standardizării, lucru care s-a dovedit a fi benefic, în particular în termenii economiei globale, la companii individuale care efectuează cel mai direct salvări de costuri. Reducerea varietăţii presupune interschimb. Prin aceasta se înţelege disponibilitatea de produse suficient de asemănătoare (identice) ca mărime, formă şi performanţă pentru a permite oricărui produs să fie înlocuit cu altul.

Cu cât este mai avansată profesiunea de care ne ocupăm, cu atât sunt mai mari cerinţele sistemului de comunicare, incluzând diverse coduri de semnale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

transmiţătoare de informaţie. Astăzi, exactitatea şi viteza mesajului sunt de importanţă vitală. În tranzacţii comerciale internaţionale, diferitele limbi sunt mereu o problemă şi aici standardizarea internaţională poate clădi punţi pentru a evita aceste dificultăţi. Scopul promovării comunicării este, de fapt, fundamentul pe care se sprijină standardizarea. Fără înţelesurile expresiei şi comprehensiei, sau în alte cuvinte, fără vocabulare, coduri şi ghizi, furnizate de către organizaţiile de standardizare va fi, cu siguranţă, inutilă.

Există un alt aspect al standardizărilor, care ţinteşte promovarea comunicării, care, de fapt, este evident în sine; însăşi standardele furnizează un mijloc de transmitere a informaţiei între producător şi client. Ele enumeră lucrurile disponibile şi proprietăţile lor şi conving clientul că bunurile care concordă cu un standard sunt utile şi de încredere. Ţelul comunicării devine tot mai autoevident când se introduc standardele internaţionale.

Efectele economiei globale a standardizării sunt adesea indirecte şi complexe şi de aceea greu de stabilit. Standardele vor afecta societatea în multe moduri diferite. Ceea ce este benefic pentru producător, de exemplu, pentru economia de materiale poate fi doar uşor dezavantajos pentru mărime şi calitate, deşi ambii vor profita de scăderea costului.? Beneficiul economic al standardizării într-un caz particular este mai dificil de calculat. Pentru a realiza acest lucru este necesar să fie restrâns la analiza cost-beneficiu. Oricum este potrivit să se analizeze unele proiecte de standardizare cu acurateţe rezonabilă şi să se determine bine, în avans ce rezultat poate fi aşteptat pentru a justifica costul total implicat şi de a stabili, tot în avans, ce profituri se pot obţine din acest procedeu de standardizare. Posibil este pertinent, în acest context, să avem în minte faptul că standardizarea are şi dezavantaje inerente. Un procedeu de evaluare este util şi valabil doar dacă scoate în lumină şi părţile negative ale standardizării.

Siguranţa, sănătatea şi protecţia vieţii sunt scopuri ale standardizării care au luat avânt în ultimul timp. Este genral acceptat faptul că economia ocupă mereu locul doi când se referă la siguranţă. Multe standarde de produse sunt create doar pentru scopul protecţiei vieţii şi sănătăţii, de exemplu, centuri de siguranţă pentru automobilişti. Întrucât standardele sunt adecvate pentru a fi utilizate şi în legătură cu legislaţia, făcând adesea parte a regulamentelor tehnice, este avantajos să se aplice tehnicile speciale de standardizare pentru a atinge aceste scopuri.

Din punctul de vedere al intereselor comunităţii, este esenţial pentru controlul satisfăcător al tuturor problemelor din această clasă să fie disponibile metode care să permită analiza rapidă şi de încredere a factorilor şi a valorilor limită care afectează nivelul de siguranţă. În plus, faţă de cerinţele generale ale sănătăţii şi siguranţei, există un interes comun mai mare, protecţia mediului, domeniu care în ultimul timp a atras atenţie crescândă chiar şi politic. Întrucât aproape toate soluţiile tehnice au efect asupra siguranţei mediului, şi în multe cazuri afectează activităţile de protecţia muncii, a fost necesară implementarea instrumentelor standardizării în realizarea acestor probleme, care nu au caracter în întregime naţional.

Informaţia disponibilă clientului din Standarde este utilă ca atare. Întrucât asigurarea calităţii formează o parte centrală a activităţii de standardizare, este clar că

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu cât clientul crede mai mult că produsul concordă cu standardul, cu atât mai mare este beneficiul standardizării.

Protecţia interesului clientului este, indiscutabil, unul dintre principalele scopuri valabile şi este evident că conceptul calităţii bunurilor include proprietăţile atât la momentul dobândirii cât şi pe parcursul utilizării ulterioare. Astăzi, mai mult de 40 de ţări au în operare sisteme de certificare: Conformitatea produsului cu standardul relevant este certificată de organismul naţional de standarde.

Conform Ghidului 2 ISO/IEC din 1986 intitulat "Termeni generali şi definiţiile lor privind standardizarea şi activităţile conexe", scopurile generale ale standardizării pot include unul sau mai multe scopuri specifice pentru realizarea unui produs potrivit scopului propus. Astfel de scopuri pot exista dar nu sunt restrânse la controlul varietăţii, utilizabilităţii, compatibilităţii, sănătăţii, siguranţei, protecţiei mediului, protecţiei produselor, înţelegerilor reciproce, performanţei reciproce, performanţei economice, comerţului. Ele le pot acoperi pe toate:

1. Oportunităţile pentru un anumit scop. Capabiltatea unui produs sau serviciu de a servi un anumit scop în condiţii specifice.
2. Compatibilitate: Proprietatea produselor, proceselor sau serviciilor de a fi folosite împreună în condiţiile specifice pentru a îndeplini anumite cerinţe fără a cauza interacţii neacceptabile;
3. Interşanjabilitatea: Capacitatea unui produs, proces sau seviciu de a fi utilizat în locul altuia pentru îndeplinirea aceloraşi cerinţe. Aspectul funcţional al interşanjabilităţii este numit "interşanjabilitate funcţională", iar aspectul dimensional "interşanjabilitate dimensională".
4. Controlul varietăţii: Selectarea numărului optim de mărimi sau tipuri de produse şi servicii pentru a satisface nevoile predominante. Controlul "varietăţii" este legat, de obicei, de "reducerea varietăţii".
5. Siguranţă: Lipsa oricărui risc neaşteptat.

În standardizare, siguranţa procedeelor, proceselor şi serviciilor se referă în general la realizarea echilibrului optim al unui număr de factori, incluzând pe acela care se referă la domeniul tehnic, cum ar fi comportamentul uman, care va elimina riscurile ce trebuie evitate pentru persoane şi bunuri la un grad de acceptabilitate.

6 Protecţia mediului. Menţinerea mediului înconjurător lipsit de stricăciuni provocate de efectele şi operaţiile produselor, proceselor şi serviciilor.

7.Protecţia produselor: Protecţia unui produs împotriva condiţiilor climaterice sau împotriva altor condiţii adverse în timpul utilizării sau stocării.

Eliminarea barierelor comerciale reprezintă unul din scopurile moderne ale standardizării. Discrepanţele dintre reglementările şi standardele tehnice, diferenţele şi procedurile de inspecţie şi testare a tipurilor şi diferenţelor pentru aprobarea bunurilor în ţările dezvoltate din punct de vedere comercial, sunt cauze ale dificultăţilor considerabile din comerţul internaţional. În particular, creşterea importanţei şi dezvoltarea rapidă a protecţiei muncii şi a protecţiei consumatorului a crescut considerabil efectul de scădere a acestor bariere în comerţ. În lupta împotriva acestora, standardizarea joacă un rol important. Astfel, în prevenirea manifestării şi eliminarea acestor bariere, sunt importante trei grupe de măsuri spre acţiune:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. obţinerea de informaţii;
2. armonizarea reglementărilor şi standardelor;
3. acceptarea mutuală a rezultatelor testelor şi certificatelor de inspecţie.

Pentru toate aceste măsuri, Acordul pentru Barierele Tehnice în Comerţ (TBT), care a intrat în vigoare în 1980, dă bază şi furnizează un cadru. Acest acord TBT a fost negociat în legătură cu tratatul GATT(Acordul General pentru Comerţ şi Tarife).

Principalul obstacol referitor la obstacolele tehnice a fost faptul că exportatorul, de obicei, nu primeşte informaţii avansate despre reglementări şi standardele pe care le acceptă. Acordul TBT este desemnat să remedieze complet această situaţie: acordul cere ca toţi semnatarii să stabilească în ţările lor un centru de informare capabil să furnizeze date pertinente despre standardele şi reglementările existente, despre metodele inspectate. În plus, ISO a constituit o reţea informaţională numită ISONET, pentru a facilita schimbul de date. Acordul TBT include alte responsabilităţi pentru ţările membre, care, în schimb va duce la o înţelegere mai bună şi un climat mai bun în comerţul internaţional.

Acum, pentru că au fost trecute în revistă scopurile standardizării, este momentul să se treacă la principiile standardizării, urmată de reguli actuale referitoare la prepararea standardelor.

1.12.3. Principiile standardizării

Pe parcursul existenţei sale ISO a depus o muncă magnifică în elaborarea datelor şi organizarea diferitelor aspecte ale standardizării transformând-o într-o disciplină aproape cu statut de ştiinţă. Acelaşi lucru este valabil şi adevărat pentru IEC în domeniul electricităţii.

În filozofia următoare de a încerca să crească ordinea internă şi eficienţa vieţii, principiile standardizării pot fi prezentate în următoarea ordine logică:

(1) Standardizarea este în esenţă un act de simplificare ca rezultat al efortului susţinut al societăţii. Complexitatea prezentă şi viitoare trebuie prevenită.

(2) Standardizarea este o încercare socială şi economică bazată pe consens general. Consensul trebuie înţeles ca un acord general, caracterizat de absenţa unei opoziţii susţinute într-o discuţie, de orice parte a intereselor şi de încercarea de a lua în seamă punctele de vedere ale părţilor în discuţie şi de a concilia orice conflict de argumente. Consensul nu implică unanimitate.

(3) Efectele standardizării pot fi apreciabile doar dacă standardele sunt implementate.

(4) Alegerea subiectelor de standardizare şi diferitele aspecte trebuie să fie bazate pe un sistem adecvat de priorităţi. Standardul trebuie cerut şi selecţia trebuie făcută ferm pentru o anumită perioadă de timp.

(5) Standardele trebuiesc trecute în revistă şi revizuite periodic;

(6) Pentru fiecare caracteristică specificată într-un standard trebuiesc găsite mijloace de determinat dacă standardul respectiv concordă sau nu cu standardul faţă de care se compară. Metodele de sampling şi testare trebuiesc specificate.

(7) Decretarea legală a standardelor naţionale ar trebui considerată foarte atent, cu referiri la toate circumstanţele, atenţie specială fiind acordată comerţului internaţional şi cooperării.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(8) Standardele trebuiesc dublate.

În activitatea de standardizare națională în România, conform Ordonanței Guvernului României din 30.01.1998, [37] sunt aplicate următoarele principii de bază (articolul 4):

a) elaborarea și aprobarea standardelor naționale pe baza consensului părților interesate;

b) transparență și disponibilitate publică;

c) reprezentarea intereselor publice;

d) caracterul voluntar al participării la activitatea de standardizare națională și al aplicării standardelor naționale;

e) accesul liber la elaborarea standardelor naționale pentru toate părțile interesate;

f) independența de orice posibil interes specific predominant;

g) respectarea regulilor standardizării europene și internaționale;

h) caracterul fără scop lucrativ al organismului național de standardizare;

i) dezvoltarea standardizării naționale în corelare cu evoluția legislației.

1.12.4. Nivelurile, subiectele, domeniile și aspectele standardizării

Este momentul acum să fie definiți termenii: nivelul, tema, domeniul sau subiectul și aspectul standardizării.

Nivelul standardizării reprezintă extinderea geografică, politică sau economică a implicării în standardizare. Figura 1.6. reprezentând "spațiul standardizării" (conceptul a fost propus pentru prima dată de dr. Lal Vermax de la Instituția Indiană de Standarde) în sistemul ortogonal de trei axe, demonstrează volumul definit ocupat de un standard, publicat la un anumit nivel, referitor la un domeniu sau la un grup de subiecte și îndeplinind cerințe sau aspecte definite. Acest "spațiu" nu trebuie considerat ca un spațiu matematic, ci mai curând ca un mod convenabil de a ilustra cele trei atribute ale standardizării. Astfel, standardele pot fi puse în operare la diferite niveluri, cele patru mai importante fiind [9]:

(1) NIVELUL INTERNATIONAL: Standardizarea internațională reprezintă standardizarea în care implicarea este deschisă pentru organisme semnificative din toate țările. Standardele rezultate din cooperarea și acordul între un mare număr de țări suverane sunt elaborate cu intenția de utilizare mondială.

(2) NIVELUL REGIONAL: Standardizarea regională este cea în care implicarea este deschisă pentru corpuri semnificative din țări plasate doar într-o zonă geografică, politică sau economică a lumii ca în cadrul ECE sau CMEA.

(3) NIVELUL NATIONAL: Standardizarea se realizează la nivelul unei singure țări. Într-o țară standardizarea se poate, de asemenea, realiza la nivelul de domeniu sau sector (exemplu, ministere), la nivel provincial sau local, la nivelul de asociație sau companie în industrie și în fabrici individuale.

(4) NIVELUL COMPANIEI: Standardele publicate de o companie sau un grup de companii pentru operarea lor, cum ar fi dobândirea, producerea și vânzarea.

Domeniul standardizării reprezintă un grup de subiecte de standardizare corelate. Subiectele standardizării sunt multe și numărul lor crește continuu. Ca o problemă de convenință, ele pot fi grupate în "domenii" ca inginerie, transporturi, construcții, agricultură, alimente, produse chimice, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

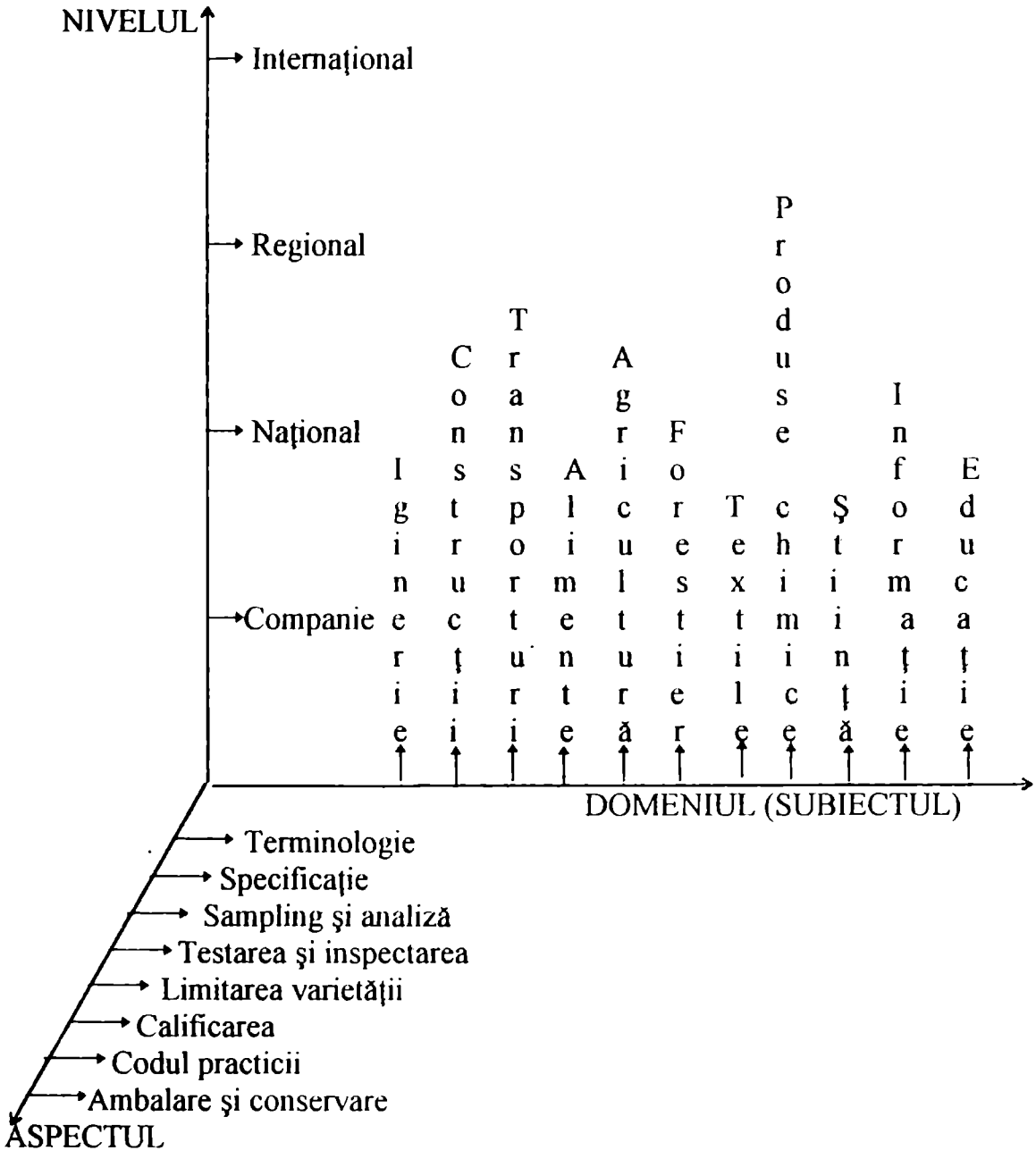


Figura 1.6. - Spaţiul standardizării

Subiectele actuale din fiecare domeniu sunt desigur obiecte materiale, echipament anestezic, vapoare, produse chimice. Oricum, există şi multe subiecte abstracte, cum sunt: limite şi potriviri, măsurarea fluidelor, proceduri analitice, stabilirea zgomotului, documentare, rugozitatea suprafeţei, etc.

În plus, aspectul standardizării, reprezintă un grup de cerinţe care trebuiesc satisfăcute, dacă subiectul este considerat că se conformează standardului. Ca exemplu, se pot menţiona: terminologia, specificarea, samplingul, cadrul practic, calificarea, etc.

În România, conform Ordonanţei Guvernului României din 30.01.1998 (art.2) [37] , urmăreşte, în principal, următoarele aspecte:

a) îmbunătăţirea calităţii vieţii;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) obţinerea unei economii globale de materiale, energie şi efort uman;
c) protecţia vieţii, sănătăţii şi securităţii persoanelor fizice, mediul înconjurător şi apărarea intereselor consumatorilor;
d) protecţia consumatorilor, printr-un nivel de calitate al produselor şi serviciilor adoptat necesităţilor şi verificat corespunzător;
e) recunoaşterea internaţională a produselor şi serviciilor româneşti;
f) promovarea rezultatelor consolidate ale ştiinţei şi tehnologiei, ţinând seama de gradul de dezvoltare al economiei;
g) stabilirea unui sistem unitar de cerinţe pentru certificarea conformităţii;
h) înlăturarea barierelor tehnice din calea comerţului internaţional;
i) reprezentarea intereselor economiei naţionale în activităţile de standardizare internaţionale şi europene.

Dacă acum se pune întrebarea unde poate fi regăsită analiza chimică în spectrul standardizării, atunci se poate răspunde clar că aceasta poate fi atât subiect cât şi aspect al standardizării la diferite niveluri. Există multe metode analitice care au fost standardizate într-un adevărat spirit al "chimiei analitice pure "; în aceste cazuri există un "subiect" [exemplu,: ISO 760-1978: "Determinarea apei-metoda Karl Fischer (metoda generală)"]. Oricum, analizele chimice apar cel mai adesea în legătură cu un standard pentru anumite produse sau procese (de exemplu: ISO 8077-1984: "Procese aerospaţiale-Tratarea anodică a aliajelor-Procesul acid cromic 20 V DC, acoperire fără vopsea ". Standardul se referă la anumite alte standarde ISO pentru diferite analize). În aceste cazuri metoda apare ca "aspect".

Există o multitudine de standarde care descriu metode analitice de a fi implementate pentru scopuri speciale, ca în chimicalele de testare pentru uz industrial (exemplu, ISO 3238-1975: "Sulfat de sodiu pentru uz industrial-Determinarea conţinutului de calciu-metoda complexometrică cu EDTA "). Din nou, acest tip poate fi categorisit ca aspect, exceptând faptul că apare ca standard independent.

Catalogul ISO 1985 menţionează 8 standarde test separate sub titlul "sulfat de sodiu pentru uz industrial", exemplul de mai sus fiind unul dintre ele.

Practica din Anglia, de exemplu, este diferită: diferitele standarde au acelaşi număr de standard. Pentru a mai menţiona o variantă, există aplicaţii care formează o parte dintr-un test fizic, ca în măsurarea fluxului de apă utilizând trasorii radioactivi (exemplu: ISO 2975/2-1975-Măsurarea fluxului de apă în conducte închise. Metodele cu atomi marcaţi-partea a II-a: Metoda cu viteză de injectare constantă utilizând trasori neradioactivi). Metodele utilizate sunt colorimetrice, fluorimetrice şi conductometrice.

1.12.5. Prepararea standardelor

Prepararea actuală a standardelor începe cu ideea sau, altfel spus, standardele trebuiesc dorite. Apoi, activitatea cerebrală a cel puţin unui expert este pre-rechiziţionată minimum pentru gândirea creativă de producere a unui plan de lucru. De obicei, este nevoie doar de câţiva experţi de la disciplinele învecinate, ceea ce este de înţeles, considerând nivelul actual al dezvoltării tehnologice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Calea de-a lungul căreia un standard național progresează, spre a deveni sigur un standard internațional este lungă și greoaie. Există chiar un factor inhibitor în activitatea de standardizare în lucru și aceasta are loc în etape succesive. După ce proiectul de lucru este gata, se scrie o propunere de proiect (DP); apoi se ajunge la proiectul de standard internațional (DIS, utilizând vocabularul ISO) și în final-după o lungă așteptare-avem standardul internațional (ISO sau IEC).

Etapele de preparare și circulație, de obicei, se repetă de câteva ori, luând 3-6 luni de la data punerii în circulație pentru pornirea comentariilor sau voturilor pentru luarea în considerare în diferite țări. Orice dificultate de secretariat sau de traducere vor cauza întârzieri adiționale; se poate spune că lungimea foarte mare a timpului pe care-l necesită unele proceduri, implică chiar un mecanism de autodistrugere; membrii părăsesc comitetele, alții noi se alătură, și de fiecare dată când documentul se întoarce, membrii propun o altă cale, care încearcă să producă un standard complet nou. Pentru a atinge un consens, care este cerința de bază, este necesar să se elaboreze o serie complet nouă, de exemplu, dimensiunea, pentru a evita orice sugestie de favorizare a vreunei companii sau țări. De asemenea, se pare că în prepararea standardelor, nu rareori există tendința de a reflecta prea adânc părerile personale, sincere ale unui "expert" individual. Necesitatea unui compromis este adesea nerecunoscută, cu nesfârșitele dezacorduri rezultate. Există cazuri când aspectul îngust este forțat, creând un standard foarte prost și adesea, restrictiv.

O altă linie duce la un standard care în mod virtual reprezintă specificarea proiectului. Acesta este însă cel mai prost standard, întrucât duce la distrugerea inițiativei de proiectare și dezvoltare.

În enumerarea de mai sus a unor dificultăți întâmpinate în prepararea standardelor, obstacolul principal pare a fi timpul excesiv consumat de procedură. Acest lucru nu este surprinzător deoarece diferite culturi și interese trebuiesc împletite într-un consens. În activitatea de standardizare nu intră în joc doar aspectele economice și tehnologice; în același timp se dă o luptă între autoritățile guvernamentale și sectorul privat. Oricare ar fi motivul, timpul și oportunitatea sunt factori care trebuiesc luați în serios în standardizare. Dacă sunt necesari 19 ani pentru a dezvolta un standard - cazul unui standard de echipament clinic - aceasta trebuie să însemne că standardul este aproape sigur demodat, dar, la fel de important devine și faptul că descurajează oamenii de a face astfel de strădanii.

S-a afirmat mai sus că standardizarea s-a dezvoltat ca o disciplină aproape de calitate științifică. Este greu de a nega acest lucru, dar, pe de altă parte, se pare că standardizarea este în prezent gata pentru o auto-examinare. Standardizarea necesită un studiu critic referitor la scopurile, principiile și prioritățile sale, la metodele de preparare a standardelor, la analiza valorică, la defectele și slăbiciunile sale în forma unei "cercetări autobiografice". Aceasta nu înseamnă însă să critici activitatea de standardizare. În schimb, toți datorăm o afacere mare organizațiilor de standarde și, în particular, numărului mare de persoane individuale, de obicei, oamenilor companiei, care voluntar au împărțit responsabilitatea dificilei sarcini de creare a standardelor.

O enormă cantitate de muncă a fost investită în standardizare pentru beneficiul omului. Însă totul poate fi îmbunătățit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ideea din spatele procesului de auto-evaluare este aceea de a obține documente științifice, teze de doctorat și cărți despre standardizare pentru a fi utilizate în educarea oamenilor, de la cei din guverne până la studenți, referitor la necesitățile unei bune standardizări. Va fi avantajos să se includă standardizarea ca subiect în programele universităților, colegiilor și ale școlilor tehnice. Probabil, mai târziu, unele universități vor fi abilitate să stabilească prezidii de standardizare. Acest lucru va asigura continuarea cercetării științifice în standardizare, deoarece se pare că fără cercetare suntem pierduți.

1.12.6. Evaluarea și lansarea standardelor

În conformitate cu figurile emise de ISO la sfârșitul anului 1986 mai mult de 6400 standarde ISO au fost publicate. Textul cuprindea un total de aproape 42000 de pagini. În plus 3500 propuneri de proiecte (DP) și proiecte de standarde internaționale (DIS) au fost înregistrate. Mai mult, sunt în jur de 2500 de articole noi de activitate (NWIS) prezentate în programele de lucru în derulare a peste 800 comitete tehnice și subcomitete ale ISO. Este de ceva interes de notat că există aproape 1000 de standarde referitoare la produse chimice de bază corespunzător la 14,7 % din total, în jur de 800 de standarde pentru materiale nemetalice (12,2 %) și 600 de standarde pentru minereuri și metale (9,4 %). Acestea reprezintă în total 2400 standarde (36 %) referitoare la domenii mai mult sau mai puțin chimice. Figurile corespunzătoare pentru DP-uri și DIS-uri sunt 530 (25 %) și respectiv 365 (26 %).

De când structura ISO cuprinde ceva mai multe domenii tehnice legate de chimie într-un mod sau altul poate exista o înclinație de a ajunge la concluzia, că riguros, o treime din standarde au legătură cu sampling-ul și analiza chimică. Activitatea aflată în progres pare să indice o tendință ușor descrescătoare în acest sens. Oricum, fără a examina orice standard, nu poți fi absolut sigur de măsura în care metodele analitice au fost utilizate în ele. Este un fapt plauzibil că ghidul ISO nu permite vreo încercare sistematică de a aprecia ușurința localizării unei metode test potrivite prin care un anumit component sau proprietate pot fi determinate.

Organizația de standardizare a Olandei, Institutul de Standardizare Olandez (NNI) a recunoscut acest defect al ultimilor 25-30 ani și în anul 1982 a publicat ediția a doua a compendiului "Metode chimice și fizico-chimice test compatibile din Standardele Internaționale ISO". Listele compendiului sunt întocmite pentru metodele test a aproximativ 2000 de laboratoare diferite, potrivite pentru sampling, metode chimice și fizico-chimice și metode test pentru elemente și compuși anorganici și organici. Metodele sunt prezentate într-un mod sistematic, permițând stabilirea unei metode și dacă metoda a fost standardizată pentru testarea unui component sau a unei proprietăți, a fost dezvoltată și este inclusă în standardele ISO, în DIS's sau DP's sau în rapoartele tehnice. Este listată, de asemenea, și corespondența comitetelor tehnice ISO/TC. Datorită timpului lung necesar publicării compendiului, au fost efectuate unele modificări în comitetele tehnice.

Lista următoare a ISO/TC, este responsabilă pentru metodele conținute în standarde în chestiunea ilustrării explicite a lărgimii domeniului în care metodele analitice sunt necesare. În prezent există 164 de ISO/TC active, dintre care 43 sunt de uz al chimiei analitice:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nr.	Comitetul tehnic
6	-Hârtie, scândură şi paste
17	-Oţel
18	-Zinc şi aliaje din zinc
20	-Vehicule de zbor aerian şi spaţiale
22	-Vehicule de şosea
26	-Cupru şi aliaje din cupru
27	-Combustibili minerali solizi
28	-Produse petroliere şi lubrifianţi
30	-Măsurarea vitezei fluidelor în conducte închise
33	-Refractare
34	-Produse alimentare agricole
35	-Picturi şi vernisaje
42	-Fotografie
45	-Cauciuc şi produse din cauciuc
47	-Chimie
50	-Lac
54	-Uleiuri esenţiale
61	-Plastice
65	-Minereuri de mangan şi crom
77	-Produse în armarea cimentului
79	-Metale uşoare şi aliajele lor
85	-Energie nucleară
87	-Plută
89	-Tablii pe bază de lemn
91	-Agenţi superficial-activi
93	-Amidon (inclusiv derivaţi şi produşi pe bază de amidon)
102	-Minereuri de fer
107	-Acoperiri metalice şi alte tipuri de acoperiri anorganice
119	-Metalurgia pulberilor
120	-Piele
122	-Ambalaje
126	-Tutun şi produse din tutun
132	-Feroaliaje
134	-Fertilizanţi şi produse de condiţionare a solului
138	-Conducte din plastic, fitinguri şi valve pentru transportul fluidelor
146	-Calitatea aerului
147	-Calitatea apei
152	-Gips, produse din gips şi produse plastice din gips
155	-Nichel şi aliaje din nichel
156	-Coroziunea metalelor şi aliajelor
158	-Analiza gazelor
166	-Vase ceramice, vase din sticlă, ceramică sticloasă
175	-Fluospar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O comparare a numărului de teste din compendiu în raport cu numărul total al standardelor ISO la momentul publicării compendiului, demonstrează că mai mult de o treime din standardele ISO sunt legate de chimia analitică. Capitolul 2, discutând chimia analitică, scoate în evidenţă că această ştiinţă, în prezent, joacă un rol important în unele domenii ale societăţii şi în particular în industrie şi în comerţul internaţional. Informaţia statistică este o confirmare în plus a acestui fapt. Este destul de surprinzător că analiza chimică este aşa de larg utilizată în legătură cu standardele ISO, dar justificarea (explicarea) naturală este că ISO este foarte orientat către producţie.

Decizia de a lansa o propunere a unui produs sau a mai multor altor standarde este rareori voluntară în zilele noastre, în adevăratul sens al cuvântului. Direct sau indirect, presiunea din partea societăţii în mod obişnuit dictează cererea pentru instrumentele indispensabile pentru cooperare şi, în particular, în integrarea lumii.

Controlul sănătăţii, muncii şi protecţiei consumatorului, siguranţa producţiei, riscurile, procesele periculoase şi transporturile, protecţia mediului, etc. necesită o tot mai stringentă regularizare. Se pot emite legi, decrete, hotărâri ministeriale şi alte reglementări asemenea "standardelor" mandatate naţional, cu toate că această viziune nu este probabil distribuită prin mai mulţi legiuitori, nici prin mai mulţi oficiali guvernamentali. Principiul "standardelor de referinţă" în legislaţie şi reglementări, care va fi returnat în cele din urmă, este o cale a unei etape în această direcţie. În Europa de Vest, 10-15 % din standardele naţionale existente sunt fiecare mandatate sau recomandate de către autorităţi, în timp ce în ţările socialiste (foste şi actuale) 100 % dintre standarde sunt obligatorii. Astfel, modificarea legilor şi a altor instrucţiuni guvernamentale şi - ca un exemplu legat de integrarea regională - directivele Comunităţii Economice Europene (EEC) fac presiune prin standardizare. Progresul continuu al ţărilor dezvoltate şi asaltul lor asupra pieţelor internaţionale vor reuşi numai dacă ele apucă un număr masiv de proiecte de standardizare. Reducerea barierelor comerciale, aşa cum s-a făcut referire anterior, sporeşte activităţile de standardizare intensivă, şi aşa mai departe. Competiţia economică nemiloasă, care este forţa conducătoare în capitalism sau în antreprizele libere de stat a obligat companiile să recurgă la toate căile posibile de luptă împotriva costurilor ridicate în vederea menţinerii competitivităţii. Pe durata ultimelor decade, directorii companiilor au fost obligaţi să se intereseze de standarde ca de o "salvare a vieţii" în luptă. Companiile multinaţionale au o motivaţie specială în a aplica standardizarea, deoarece ele vând produsele şi sevice-ul lor într-o largă lume a comerţului. Ca atare, este dificil să se vadă unele "bariere ale standardizării", aşa cum a prezis Alvin Toffler.

Modul în care standardele sunt create şi dezvoltate depinde-în mare parte- de nivelul la care ele sunt promulgate. Oricum, oricare este nivelul, internaţional, regional, naţional sau de companie (ultimul referindu-se numai la anumite organizaţii care efectuează permanent anumite activităţi), trebuie să se ia în considerare că există un nivel de companie la care se face implementarea reală a standardelor.

Standardizarea naţională acoperă în mod esenţial domeniul complet al activităţilor în societatea unei ţări, prin procesarea resurselor naturale la produse şi servicii, dar în acelaşi timp încearcă să armonizeze diferitele companii de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

standardizare. În cursul acesteea, asemenea scopurilor de bază ale standardizării sunt anulate prin necesitățile menținerii calității vieții, așa cum s-a menționat anterior. Un alt scop al standardizării naționale este acela de a servi ca un instrument pentru implementarea standardelor naționale; în plus, standardele naționale sunt preparate în domenii în care standardele internaționale nu există. Este evident deci că trebuie avut în vedere că inițiativa de fiecare zi de a prepara sau revizui un standard nu este adesea ca pe cale directă prin reglementările oficiale naționale. Cu toate acestea, dacă se ia în considerare că enormele probleme ale tuturor țărilor sunt grele, nu numai în cazul problemelor de mediu, dar de asemenea în ceea ce privește progresele de integrare a lumii în muncă și în alte domenii, legăturile guvernamentale în viitor vor fi strâns legate în Europa de Vest și în alte țări cu economie liberă de piață. Corpurile naționale de standarde sunt mult mai angajate în prepararea standardelor cu aplicații globale cunoscute, în particular, în revizuirea și amendarea standardelor.

Când o companie adoptă standarde naționale sau internaționale, punctele de interes puternic în standardizarea la nivelul companiei, domeniile de interfață cu lumea exterioară, asemenea cumpărătorilor, aranjamentelor contractuale cumpărare-vânzare, transport, etc. vor fi satisfăcute eficient.

La nivelul internațional, standardizarea este caracterizată nu numai prin scopuri enorme ale domeniului, dar, de asemenea, și prin interese diferite între națiunile participante. Totuși, ea dă posibilitate îmbunătățirii comunicației tehnice universale și înțelegerea ca și transferul de tehnologie. A fost deja menționată facilitatea schimbului internațional al unor bunuri și servicii, și, bine înțeles, micșorarea barierelor tehnice de comerț. Coordonarea generală este sarcina principală, care este subliniată prin proporția globală a proceselor. Standardizarea internațională este realizată nu numai prin ISO și IEC ci și prin subactivitățile unui număr de alte organizații, asemenea celor discutate în secțiunea 1.5.7.

Deoarece ISO și IEC sunt interesate în crearea și dezvoltarea ca de altfel și de armonizarea metodelor analitice standardizate, și deoarece aceste metode standard sunt adesea destul de strâns legate de standarde de producție, trebuie parcurse în totalitate unele faze ce afectează deciziile în procesul preparării unui asemenea standard, nescăpând din vedere, în particular, aspectele analitice.

Există mai multe moduri în care este țintită prepararea standardelor la nivel de companie. Înainte de toate, departamentele de standarde și standardele inginerești sunt (uzual) avute în vedere constant pentru moduri noi de extindere a volumului acestei activități și de a crește partea ei de buget. Fiecare departament acționează identic. Într-o astfel de acțiune, oamenii standardizării adună informații noi pertinente de la întrunirile comitetelor tehnice naționale și internaționale ale corpurilor de standardizare în sensul că acestea pot fi implementate la domiciliu. Când produsele noi luate în proiectare sau producția celor vechi este alterată, oamenii standardizării sunt alertați. Presiunea din partea reglementărilor oficiale și din partea consumatorilor este simțită puternic. Branșa organizațiilor industriale joacă un rol important în standardizare. Este sarcina lor să încerce eficiența producției, nivelul tehnologiei, profitabilitatea și competitivitatea întregii branșe și deci a companiilor membre. Și nu trebuie uitat că în lupta aspră pentru un loc sub soare, standardele pot fi utilizate în crearea barierelor comerciale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constatarea celor mai efective metode prioritare este nouă în ocuparea memoriilor persoanelor responsabile de departamentele de standardizare ale companiilor şi ale altor organizaţii. Costurile benefice gândite au atins în plus activităţile de standardizare. Cum poate o companie de execuţie şi conducerea sa să justifice cât de mult au investit în standardizare? Este posibil să se selecteze cele mai folosite proiecte de standarde din munţii de muncă efectuată de ele? Este general acceptat că standardizarea este benefică, dar care poate fi o măsură a beneficiilor? În calculele cost-beneficiu, costurile create de companii pot fi estimate satisfăcător de corect în cele mai multe cazuri, dar pentru o mare parte a "economiilor" sau mai precis, pentru venirea standardizării pare sigur a se spune că factura nu are o adresă.

Deja la stadiul de produs al dezvoltării şi cercetării, impactul standardizării începe să influenţeze crearea produsului final. A fost estimat că la etapa de design (proiectare), influenţa desing-ului asupra formării costului total al produsului este în jur de 79 %. Acestea fiind zise, este important să se acorde atenţie muncii proiectantului şi departamentului de proiectare şi, de asemenea, avantajelor oferite de standardizare.

Până în prezent nu au fost scoase în evidenţă dezavantajele legate de standardizare. Acestea trebuie să fie luate bine în considerare în avans, pentru a putea fi evitate, dacă este posibil. De exemplu, s-a considerat că impunerea incorectă a standardizării are o influenţă directă şi rapidă asupra progresului tehnologiei. Nu se poate nega că este un pericol că o standardizare uşor accesibilă blochează alte soluţii, care din punct de vedere tehnic pot fi mai avansate. Au fost menţionate anterior efectele dăunătoare ale inerţiei umane. Cu toate acestea, descoperirile înoitoare în mod uzual urmează în competiţie în ciuda existenţei în afara standardelor. Fireşte adesea se aude afirmaţia că standardizarea împiedică consumatorii la libera alegere. Una dintre consecinţele acesteia se manifestă însăşi în "slaba adaptare" pentru consumator.

În cele ce urmează vor fi descrise pe scurt unele idei de bază pentru evaluarea efectelor existente şi propuse proiectelor de standarde cu obiectivul constatării unor reguli pentru a face prioritare proiectele. Referinţe în acest sens pot fi găsite, în particular, în cartea ISO "Beneficiile standardizării" şi în cartea "Economiile standardizării" editate de R. B. Toth.

Înaintea începerii unei analize a efectelor benefice şi dăunătoare ale unui proiect de standard existent sau a unuia propus, este necesar să se definească exact obiectivul şi scopul său. Răspunsurile la întrebările din următoarea listă trebuie să fie date, indiferent de calea de acces la procedura reală:

-Care este produsul sau grupul de produse ce vor fi standardizate?

-Care este titlul exact al standardului?

-Care este consumul anual sau producţia şi dacă este importat sau exportat?

-Ce terminologie şi ce nomenclatură vor fi aplicate pentru produs?

-Care sunt documentele care vor fi întocmite?

-Ce desemnări trebuie să fie utilizate?

-Care sunt consideraţiile de calitate, dimensionale şi de siguranţă ce vor fi avute în vedere?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Ce influenţe va avea standardul asupra altor produse?

-Este el similar sau înrudit cu alte standarde?

-Posibilitatea standardului de a deveni naţional sau internaţional?

-Care este timpul estimat pentru terminarea proiectului?

Departamentul de standarde sau orice elemente organizaţionale sunt responsabile pentru propunere, care trebuie să scoată în evidenţă clar scopul standardului. Este evident că nu toate scopurile ataşate standardelor vor fi aplicabile fiecărui produs standard. Trebuie să fie chiar hotărâte care sunt scopurile specifice ce se intenţionează a fi atinse. Numai în cazul acesta se poate decide cum să continue standardizarea şi cât de departe poate ajunge ea.

Când informaţia de mai sus va fi adunată, va fi posibil să se treacă la analiza reală pentru a afla "economiile" estimate ale standardizării. Aceasta va permite pe rând o judecată semnificativă a propunerilor de standarde avute la îndemână pentru prioritizarea finală şi deciderea de schiţare a standardului. Astfel, este permis să se meargă mai departe la punctele finale din lista de întrebări:

-Care sunt beneficiile intangibile ce vor fi obţinute?

-Care sunt beneficiile tangibile ce vor fi obţinute?

-Care este costul estimat al standardizării?

Situaţia reală este complicată în mod obişnuit deoarece, chiar la nivel de companie, pot fi multe proiecte de standarde simultan sub scrutin, în vederea obţinerii priorităţii. Va trebui să se răspundă la un set similar de întrebări pentru fiecare subiect standardizat, ca şi pentruaspectele standardizării,. Dificultăţile prioritizării sunt considerabil mai multe când se merge la nivel naţional. În primul rând, în general vorbind, nevoia pentru standarde este crescută rapid. În al doilea rând, ritmul imens la care nu numai tehnologia, dar toate ştiinţele progresează determină noile subiecte ale standardizării şi crează presiune pentru revizuirea celor vechi. Numărul comitetelor tehnice creşte şi coordonarea muncilor scade.

Modificările structurale experimentale din industrie, în prezent în cele mai industrializate ţări, natural au o mare influenţă asupra standardizării şi deci asupra scopurilor prioritizării. La nivel internaţional, se pot scoate în evidenţă dificultăţile date de interesele divergente ale ţărilor participante. Nu există "fire neîntrerupte"pe scara economiei globale. Se pare că chiar aceste probleme nu prezintă destule dificultăţi. În activitatea comitetelor de standardizare ce se ocupă cu evaluarea standardelor pot fi considerate unele atitudini care ulterior sigur se vor adăuga la frustrarea ce adesea apare între oamenii standardelor. Un inginer de standard provenind dintr-o ţară în curs de dezvoltare poate fi total impacientat de modul în care colegii săi din ţările industrializate îşi petrec timpul cu "distracţiile şi complexităţile analizei economice". El vrea să folosească puţinul timp disponibil pentru "munca constructivă" pentru a prepara standarde, care sunt de o mare importanţă în ţările în curs de dezvoltare. O atitudine la fel de vătămătoare, dar care vine din cealaltă extremitate a spectrului, este relevată de un director de standarde al unei companii mari, care se mândreşte că consiliul companiei sale nu i-a cerut niciodată în ultimii 30 de ani să raporteze realizările sau progresele. Odată ce a primit alocaţia de la buget, managementul de la vârf nu l-a întrebat niciodată cum a cheltuit banii pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

standardizare. Această stare de lucruri aduce la lumină o prăpastie enormă în lanţul informaţional al corporaţiei, cu consecinţele inevitabile referitoare la priorităţile în standardizare.

Mulţi manageri de standarde susţin că aici nu este necesară vreo justificare; standardizarea trebuie să fie acceptată mai curând pe baza valorii sale intrinseci cu raţionamentul că standardizarea este o contribuţie evidentă la bunul comun. Rămâne întrebarea: care standard trebuie scris mai întâi?

Este momentul acum să abordăm partea intangibilă a bunului comun, realizând dificultăţile sale inerente şi larga lor dispersare. Poate fi interesant să începem privind la ceea ce obţinem, aşa zis, ca "o punere la bătaie". Beneficiile intangibile de obicei nu pot fi exprimate în termeni de bani, ore-om sau alte resurse. Experienţa acumulată în timp ne spune că chiar dacă 80 % din beneficiile tangibile pot fi determinate, partea intangibilă, este în multe cazuri, mai mare decât ar compensa pentru lipsa de date.

Unele dintre cele mai evidente beneficii marginale ale standardizării includ:

-Reducerea pericolului erorilor tehnice de judecată;

-Reducerea necesităţii pentru decizii minore de supervizare;

-Îmbunătăţirea controlului de calitate pe baza unor specificaţii acceptate sau explicite;

-Procurarea unui limbaj comun între cumpărător şi vânzător;

-Îmbunătăţirea încrederii utilizatorilor şi beneficiarilor.

Unele benficii pot fi clasificate ca periferiale. Acestea sunt asociate direct cu prepararea şi implementarea standardelor, dar mai curând sunt alături de producţie. Trebuie să fie menţionate următoarele:

-Pregătirea unui schimb de starea artei informaţiei angajate în munca de standardizare;

-Identificarea unor domenii din necesitatea îmbunătăţirii, în particular, a ceea ce este expus în cursul cercetării fondului şi dezvoltării unui standard;

-Asistenţa în pregătirea ofertelor şi propunerilor celui mai bun control al costurilor pentru specificarea părţilor materialelor şi echipamentelor pentru a avea disponibilă o bibliotecă de standarde curente şi un vânzător de informaţie;

-Alternarea companiilor şi a altor organizaţii naţionale sau internaţionale de dezvoltare a standardelor care pot afecta calitatea informaţiilor;

-Promovarea intereselor companiilor şi a altor organizaţii ca noi standarde naţionale şi internaţionale să fie dezvoltate.

Vom încheia această listă notând faptul că, de asemenea, este dificil să se cuantifice beneficiile provenite de la standardelè de bază asemenea standardelor pentru terminolgie, limbajelor pentru computere, etc.

Beneficiile intangibile pot apărea de departe când privim în urmă birourile managementului de top ale unei companii. Ocazional, este de ajutor spre a aprecia valoarea unor anumite elemente difuze care afectează într-un anumit mod de dincolo de orizont prin imaginarea altor extreme: ce face un manager fără acesta? Nu este un secret că determinarea unei valori a eforturilor standardizării este adesea voalată. Poate devine clar că atenţia este focalizată asupra beneficiilor intangibile ale standardizării.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Beneficiile tangibile pot fi măsurate şi numărate. Ele sunt legate de îmbunătăţiri ca:

-Reducerea timupului necesar pentru proiectare
-Procesarea ordinelor anterioare de livrare
-Reducere mai mare pentru ordine mai mari
-Eliminarea unor testări
-Îmbunătăţirea fiabilităţii produsului
-Operarea mai în josul curbei de studiu
-Reducerea timpului de pregătire
-Determinarea costurilor cele mai fiabile şi economice
-Reducerea părţilor suplimentare ale costurilor
-Reducerea investiţiei de capital

Beneficiile, în mod obişnuit, sunt direct proporţionale cu numărul activităţilor afectate de standarde. Operaţiile de standardizare pot aduce o contribuţie reală la profitabilitatea şi starea competitivă unei companii sau organizaţii. În orice caz, este important de reamintit că beneficiile sunt realizate de către alte departamente nu de către departamentul de standarde. Banii salvaţi sunt "bani negativi "; ei reprezintă materiale necumpărate, spaţii neconstituite, numeitori neangajaţi şi timp necheltuit.

Cartea ISO intitulată "Beneficiile standardizării" defineşte "volumul activităţii ca volumul monetar pe an" al unei etape de activitate care este orice acţiune efectuată repetat într-o secvenţă referitoare la inginerie, producţie sau vânzare, etc. Suma totală a tuturor volumelor de activitate care sunt influenţate direct sau indirect de un standard se numeşte volumul de activitate efectuat de un standard. Efectul economic al unui standard se manifestă printr-o reducere a volumului activităţii totale care este afectat de standard. Economic, reducerea costurilor sau evitarea costurilor - bani negativi - sunt termeni uzuali daţi pentru reducerea volumului activităţii totale. Un termen, după cum este sugerat în această carte ISO este venitul standardizării. Strict vorbind, nu este un venit, dar termenul face mai clare caracteristicile de investiţie ale unei acţiuni de standardizare şi, de asemenea, evidenţiază concepţia de bun a standardelor dezvoltate.

Standardizarea trebuie tratată ca o investiţie în competiţie pentru resurse şi potenţial la fel ca oricare investiţie a companiei. Nu este surprinzător că există sceptici din abundenţă care nu împărtăşesc acest punct de vedere. Motivul pentru aceasta este simplu, că evaluarea economică a efectelor standardizării este un domeniu relativ nou. Este nevoie de timp mai mult pentru a convinge de roadele standardizării. O situaţie oarecum analoagă există în multe ţări în ceea ce priveşte cercetarea şi dezvoltare (R&D), fără de care o companie poate supravieţui din ce în ce mai mult. Cu toate acestea bugetele R&D nu cresc cum ar trebui, deşi sortimentul de produse ar trebui reânoit constant şi productivitatea mărită şi, de asemenea, ar trebui menţinută ridicată reîntoarcerea investiţiei (ROI).

Majoritatea inginerilor de standarde, ca persoane tehnice în general, sunt prin natura lor interesaţi doar de aspectele tehnice ale proiectelor de standarde. Această stare de lucru unilaterală şi uneori periculoasă primejduieşte adesea achiziţia fondurilor necesare proiectelor. Este esenţial pentru departamentul de standarde de a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

recunoaşte că evaluarea şi prezentarea sistematică a costurilor şi beneficiilor este fundamentală pentru menţinerea suportului continuu al managementului de top.

Deci, conceptul de ROI pentru standardizare este un instrument important de utilizat în dialogul dintre departamentul de standarde şi vârful conducerii companiei. ROI pentru standardizare este definit ca câştigul total al standardizării în raport cu costurile totale de investiţie ale standardizării. Tipic, o companie de producţie a unei tehnologii medii va atinge 7/1 ROI pentru standardizare. Companiile de tehnologie înaltă prezintă figuri tot mai bune, 10/1 la 20/1, şi companiile care tocmai stabilesc operarea cu standarde şi cele din ţările în curs de dezvoltare pot atinge ROI chiar mai mari, deoarece investiţii mici în standardizare pot produce profituri semnificative. Când se prezintă figuri ROI de un asemenea calibru cu perioade de rambursare doar de câteva luni, vârful managementului va da lumină verde proiectelor de standarde. S-a raportat că în Germania <0,7 % din productivitatea industriei se datorează standardizării. Intrările corespunzătoare sunt doar 0,1 % ceea ce înseamnă că ROI este 7/1.

Activitatea de standardizare nu se poate desfăşură fără bani. De aceea, trebuiesc stabilite costurile standardizării. Ele pot fi divizate, ca de obicei, în costuri fixe sau operabile şi costuri variabile. Costurile fixe ale unui departament de standarde includ:

-menţinerea unei biblioteci de standarde cu documentaţie autorizată care să acopere specificaţii de procurare, coduri operaţionale, cataloage, manuale de administrare, etc.;

-participarea la activităţi naţionale şi internaţionale de standardizare;

-perfecţionarea membrilor departamentului de standarde;

-provizii ale unui service general de avizare a standardelor şi a subiectelor înrudite, incluzând cerinţe legislative;

-discriminarea informaţiei necesare pentru buletine interne;

-timpul petrecut pregătind personalul din cadrul companiei în standardizare şi în alte domenii înrudite;

-supervizarea.

Costurile fixe sunt adesea trecute la un raport superior şi analiza economică detaliată este rar cerută pentru a justifica aceste costuri ale standardizării.

Costurile variabile, pe de altă parte, sunt direct proporţionale cu numărul proiectelor de standardizare şi sunt alocate, de obicei, departamentelor în organizaţie, care sunt cel mai susceptibile de a beneficia de proiect. Din nou, aceste costuri pot fi împărţite în costuri de investiţie şi costuri curente.

Costurile de investiţie includ următoarele item-uri asociate cu dezvoltarea standardelor:

-pregătirea administrativă a proiectelor de standarde;

-definiţia proiectului, cercetarea, adunarea şi analiza datelor, trecerea în revistă şi comentarea pe planuri, proceduri de consens;

-emiterea şi distribuirea;

-prezentarea noului standard, care include anunţuri, broşuri, consultări şi seminarii;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-implementarea necesită prepararea documentelor de modificare inginerească pentru incorporarea noului standard în designul existent;

-reinstrumentalizarea poate fi necesară;

-modificări ale procedurilor de producție și inspecție;

-poate fi necesară testarea echipamentului pentru a verifica înlocuirea părților noi de standard;

-numerele de stoc și manualele de întreținere trebuiesc revizuite;

-trecerea la deșeuri a stocului învechit;

-acțiuni de tranziție;

-costuri de revizie oricând un standard este corectat sau adus la zi.

Costurile curente sunt create an de an pentru întreg timpul de viață al standardului:

-monitorizarea dezvoltărilor tehnologice și administrative și studiul unor domenii de standardizare potențial noi;

-timpul petrecut cu serviciul de avizare;

-adaptarea pierderilor datorită etapelor restrictive.

Ultimul item a fost discutat pe scurt anterior. Aceste costuri rezultate din utilizarea standardelor sunt ca și cum ar fi "penaltiuri", dar sunt acceptate când beneficiile globale depășesc dezavantajele.

Costurile curente sunt adesea proporționale cu costurile de inveestiții: un proiect de standard costisitor este de asemenea costisitor de menținut.

După această luare în considerare item cu item a diferitelor beneficii tangibile și intangibile și a lungii liste a costurilor pe care le poate prezenta standardizarea, desigur pare foarte greu să formezi o imagine clară și concisă a profitabilității încercărilor. Mai mult, sarcina este adesea agravată deoarece poate lua ani înainte să apară câștigul standardizării chiar și cu costuri, deși au fost raportate rezultate mai bune. Au fost menționate anterior unele dezavantaje inerente ale standardizării care ne reamintesc unele idei prezentate de Alvin Toffler despre standardizare. Trăsăturile nedorite pot fi numite "costuri intangibile ale standardizării". Este posibil să descrii unele dintre ele, cum am făcut-o mai sus, dar să le pui un preț este la fel de dificil ca și cu beneficiile intangibile. Nu este util să se stăruiască în continuare asupra acestui subiect în această etapă, în curând se va intra în apele adânci ale filozofiei. Acum suntem în poziția de a rezuma ceea ce s-a spus în cele câteva pagini anterioare despre evaluarea economică a standardizării. Teoretic, este evident că ROI pentru standardizare poate fi calculat și utilizat ca bază pentru prioritizarea proiectelor de standarde. Masa de date, împreună cu detaliile lor, la care este necesar accesul, pare a fi destul de covârșitoare. Referitor la culegerea datelor pentru evaluare, un cuvânt de atenție poate fi adecvat: costul achiziționării unor astfel de informații poate depăși valoarea intrinsecă a datei însăși. Trebuie judecat dacă o estimare va servi la fel de bine. Din fericire, în ultima decadă a apărut un număr mare de lucrări și cărți ce tratează subiectul evaluării economice a standardizării. Ele conțin câteva metode diferite de evaluare, împreună cu exemple luate din viața zilnică, aplicabile cu încredere în multe situații și organizații. Dificultatea subiectului a forțat mulți autori să simplifice problemele și probabil chiar să le suprasimplifice, în timp ce alții crează un sistem atot-cuprinzător care tinde să descurajeze începătorii și, în particular,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

practicanţii parţiali de standarde ce lucrează în corpuri mici. Cu toate acestea, prin bibliografiile ce se pot obţine de la organizaţiile de standarde şi, desigur, cu ajutorul ISO se pot găsi informaţii necesare pentru calcularea ROI pentru proiectele de standarde. Experienţa dobândită peste ani este desigur cea mai bună sursă de informaţii şi datele în legătură cu mediul unei companii care este activă în standardizare sunt cele mai de încredere. Deşi este foarte dificil de calculat beneficiile monetare din standarde de produs este esenţial ca procesul să fie definit amănunţit astfel încât calitatea şi randamentul, printre altele, să poată fi conduse efectiv. Certificarea produsului poate depinde în multe cazuri de standardul de proces. O analiză economică detaliată ar fi neproductivă, dacă standardul trebuie pregătit mereu.

Evaluarea efectelor standardizării la nivel naţional şi regional, ne mai vorbind de cel internaţional, are o sferă de influenţă foarte mare. Atât beneficiile cât şi dezavantajele sunt raportate la numărul activităţilor afectate de aceste standarde "colective". Activităţile sunt din nou legate de nivelul de aplicaţie. Prin standarde naţionale şi, de asemenea, direct, standardele regionale şi internaţionale, afectează nu doar comerţul dar şi legislaţia şi multe faţete ale societăţii care au adoptat standardul. Oricum, în acelaşi timp efectele scapă unei analize. Este mult mai dificil de a dovedi beneficiile în termeni corecţi decât în cazul standardizării de companie, din simplul motiv al enormei scale de funcţii.

Metodele calitative şi cantitative descrise în cartea ISO sunt încercări de a rezolva problemele de evaluare legate de standardizarea naţională şi internaţională. După studierea complicaţiilor diferitelor metode, care relevă caracterul lor incert şi consumator de timp, nu se poate concura cu inginerii de standarde din ţările în curs de dezvoltare la care ne-am referit anterior. "Nu ar fi mai economic să ne pierdem timpul cu prepararea standardelor!"

Domnul H. Reihlen, director la Deutsches Institut für Normung (DIN) (Institutul German pentru Norme), a trasat o interesantă paralelă referitoare la dilema evaluării standardelor naţionale şi internaţionale: "are cineva dovada beneficiilor economice ale cercetării fundamentale efectuate la Institutul Planck".

Oricum, dacă se iau în considerare inerentele realizări de care este capabilă astăzi tehnologia calculatoarelor, este de imaginat că programele de calculator vor fi dezvoltate în viitorul apropiat să asiste această activitate. Zilnic se dobândeşte tot mai multă experienţă astfel încât datele reprezentative ale ROI a standardizării actuale pot fi stocate în memoria calculatorului. Ajustarea parametrilor necesari pentru satisfacerea condiţiilor naţionale şi locale, preţurile, reţelele de interes, nivelul tehnologiei, etc., nu va fi grea. Dacă este cu succes, acest mod va fi în mod sigur un mare ajutor în activitatea organismelor naţionale de standarde şi în ajutarea companiilor individuale în utilizarea standardizării la capacitate maximă.

Referitor la beneficiile nivelului internaţional şi regional, trebuie amintit că, în plus faţă de enorma gamă de activităţi afectate, care ele însăşi fac aproape imposibilă evaluarea lor, există şi un alt factor care este chiar mai decisiv. Interesele foarte diverse ale ţărilor membre ale ISO şi ale altor organizaţii internaţionale şi regionale trebuie să fie practic convergente către o decizie unanimă înainte ca un standard să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poată fi aprobat. Pentru a avea succes, este necesară mai multă convingere diplomatică şi utilizarea, mai curând, a căilor diplomatice decât a mişcării mecanice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 2

STANDARDIZAREA ÎN CHIMIA ANALITICĂ

2.1. Note istorice referitoare la dezvoltarea chimiei analitice

Istoria chimiei analitice este la fel de veche ca cea a chimiei însăşi, datând de aproximativ 3500 ani înainte de Christos. Se ştie foarte bine că a fost necesar un timp foarte lung pentru chimie ca să se dezvolte ca ştiinţă în înţelesul actual. Progresul real în acest sens a început prin secolul al XVII-lea. Dezvoltarea tehnicilor de investigare, descoperirea noilor compuşi şi a elementelor chimice şi formularea unor teorii noi referitoare la fenomene cunoscute şi necunoscute au avut loc în laboratoarele mici, doar ale câtorva indivizi, care au avut previziunea şi curajul să efectueze studii în circumstanţe foarte grele. Materialele şi echipamentele lor erau într-adevăr primitive comparativ cu standardele prezente şi aceşti bărbaţi - în vremurile de început ale chimiei nu exista nici o femeie în domeniu - au produs rezultate strălucite care şi astăzi sunt remarcabile ştiinţific. O înţelegere istorică a descoperirilor ştiinţifice din vremurile de început relevă, cu toate acestea, că un volum foarte mare de informaţii a fost produs de surprinzător de puţini oameni de ştiinţă. Încetineala comunicaţiei a întârziat considerabil progresul, întrucât schimbul de idei nu era destul de rapid şi astfel efectul rodnic al sinergiei nu a putut fi utilizat într-un grad apreciabil.

Trebuie avut în vedere că primul congres internaţional în ştiinţă a avut loc în anul 1860, chimiştii fiind pionieri, ei organizând congresul, care a avut loc la Facultatea Tehnică din Karlsruhe din Germania. Această întâlnire a făcut un serviciu special de mare în avansare chimiei şi a trasat şabloanele pentru următoarele congrese care au fost ţinute de atunci.

Este interesant de notat că încă din anul 1782 Gyton de Morveau (1737-1816) a publicat o lucrare în Jurnalul de Fizică sugerând reforme în nomenclatura chimică. O comisie constând din Morveau, Lavoisier, de Foureroy şi Berthollet a fost fixată şi rezultatele deliberărilor lor au apărut în anul 1787 sub titlul "Methode d'une Nomenclature Chimique".

În prezent, nu este o exagerare să se spună că acesta a condus la principii pe care se bazează terminologia chimică modernă internaţională.

Răsfoind cărţile de istorie a chimiei, se poate găsi un număr mare de recorduri şi realizări excepţionale în progresul ştiinţific al noilor teorii şi metode în domeniul chimic. Oricum, în afară de Wilhelm Ostwald (1853-1932), care a fost un chimist-fizician practic, se pare că nimeni nu s-a preocupat de dezvoltarea teoretică a chimiei analitice, cel puţin nu înainte de schimbarea secolului al XIX-lea. În cartea sa intitulată "Bazele ştiinţifice ale chimiei analitice" (1884), Ostwald a evidenţiat faptul că o mare parte din chimia analitică clasică a jucat un rol important în dezvoltarea chimiei teoretice, şi a criticat explicaţiile ştiinţifice ale metodelor şi nu lipsa lor. El era de părere că chimiştii analişti trebuie să înceapă să utilizeze noile rezultate ale chimiei fizice, ca nu cumva chimia analitică să fie sortită în continuare să fie o "ştiinţă manuală".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În ultimii aproximativ o sută de ani s-a constatat o creştere tumultoasă atât a varietăţii cât şi a numărului de analize chimice efectuate în majoritatea ţărilor lumii, dar mai ales în cele puternic industrializate. La începutul secolului al XX-lea, chimistul analist era preocupat, în principal, de analiza elementară şi de sporirea informaţiilor despre materialele industriale importante asemenea metalelor şi minereurilor, dar şi cele referitoare la produsele chimice utilizate ca fertilizanţi în agricultură. Subdiscipline ale chimiei analitice cum ar fi analiza chimică şi controlul mediului, acum sunt stabilite formal. Analiza elememtelor în urme la nivelul ppm şi chiar ppb a fost virtul recunoscută şi în domenii cum ar fi cel al analizei cantitative a urmelor organice. În perioada 1900-1950, sensibilitatea metodelor pentru detecţia majorităţii constituenţilor chimici a fost îmbunătăţită de la câteva procente la nivelul de 0,01 % în timp ce cerinţele de acurateţe, de asemenea, creşteau continuu.

În ultimii 45-50 de ani, apariţia unor tehnici instrumentale rapide, înalt sensibile şi precise, multe operând într-un mod comparativ, au contribuit la o creştere vertiginoasă a numărului de măsurări ce se efectuează anual în majoritatea ţărilor lumii. Astfel, doar în domeniul analizei chimice, numărul testelor de laborator, în anul 1975, în SUA depăşea 5 bilioane pentru un preţ de nouă bilioane de dolari. Aproape 50% din aceste teste pot fi categorisite ca analize chimice. În domeniul analizei materialelor industriale, numărul şi varietatea testelor chimice a crescut, de asemenea, dramatic când materiale noi importante au fost introduse în activitatea tehnică şi economică şi specificaţiile de folosire mai rigide pentru astfel de materiale au impus îmbunătăţirea producerii proceselor de control al calităţii.

A da o valoare economică contribuţiei analizei chimice la economia SUA, de exemplu, este foarte dificil de făcut. Oricum, cert este că măsurările chimice constituie o valoare considerabilă adăugată la bunurile produse şi astfel contribuie substanţial la produsul naţional brut (PNB) al SUA, ca şi la economiile altor naţiuni industrializate. Aproape toate materialele existente azi în comerţ au fost analizate cel puţin o dată pe parcursul transformării din materii brute în produse de consum.

În perioada anilor '60, R. D. Huntoon a enunţat pentru prima dată conceptul de Sistem Naţional de Măsurare şi a evidenţiat rolul critic al măsurărilor în economia SUA. Într-un studiu publicat de către Seed şi Pawiek, s-a afirmat că, în anul 1973, produsul naţional brut al SUA, generat prin activitatea legată de măsurare, a depăşit 70 bilioane $ în peste 80 de categorii economice, agricole, miniere, de producţie, de transport, de comunicaţii şi de prestări de servicii. Deoarece multe din aceste categorii se ocupă direct cu producţia de materii prime şi produse finite -unde compoziţia unui material trebuie controlată rigid- analizele chimice constituie o parte semnificativă a valorii măsurărilor efectuate analitic. De exemplu, industria siderurgică efectuează singură mai mult de o jumătate din analize, multe dintre acestea fiind efectuate prin tehnici spectrometrice de emisie atomică rapide la un preţ de cost de aproximativ 2$/măsurare.

Analizele chimice furnizează o mare parte din baza pentru tratamentul echitabil al producătorilor şi consumatorilor în comerţul cu materii prime şi produse finite şi sunt critice controlului industrial al calităţii, precum şi în evaluarea performanţei şi asigurarea fiabilităţii materialelor în serviciu. Ele furnizează date esenţiale referitoare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la compoziţia şi la alte proprietăţi importante ale materialelor. Date fiabile sunt esenţiale pentru comunicarea efectivă între cercetătorii de la diferite laboratoare şi peste barierele lingvistice. Se poate argumenta că analizele chimice furnizează direct baza fundamentală de măsurare pentru o mare parte a out-put-ului economic mondial.

În ultimele decade, o serie de evenimente socio-politice au condus la o pregătire crescută a importanţei măsurărilor chimice. Acest lucru este adevărat, în particular, în domenii cum ar fi diagnoza medicală şi analiza mediului, unde reglementările guvernamentale şi/sau acţiunile voluntare din partea organizaţiilor industriale sau a societăţilor profesionale au dus la o largă utilizare a măsurărilor chimice pentru acord reglementator, ca şi în scopuri de testare, monitorizare şi de acreditare a laboratoarelor. De asemenea, chimia analitică are contribuţii vitale în multe alte domenii, cum ar fi ambalarea alimentelor, chimia legală şi conservarea obiectelor de artă. Asemenea analize chimice au impus măsurări la fel de rigide atât pentru calitatea măsurărilor efectuate, în special referitor la precizia şi acurateţea măsurărilor individuale, cât şi pentru competenţa sistemelor multilaborator. Niciodată înainte nu au depins de calitatea rezultatelor analitice atâtea decizii implicând sănătatea, siguranţa şi economia.

Importanţa dezvoltării unor tehnici analitice fiabile şi a materialelor de referinţă a fost, de asemenea, recunoscută la începutul anilor 1900. La acel timp, evaluarea şi standardizarea metodelor chimico-analitice abia începuse prin eforturile unor organizaţii ca: Asociţia Chimiştilor Agronomi Oficiali (premergătoare Asociaţiei Chimiştilor Analişti Oficiali, AOAC) şi Societatea Americană de Testare a Materialelor (ASTM). Ultimele materiale de referinţă publicate de aceste organizaţii enumeră sute de metode evaluate ale analizei chimice pentru o gamă largă de materiale cuprinzând de la minereuri la pesticide. Aproximativ în acelaşi timp cu dezvoltarea în SUA a metodelor analitice standardizate se înfiinţează în anul 1901, Biroul Naţional de Standarde (NBS). NBS furniza iniţial materiale de referinţă, cunoscute în 1906 sub denumirea de probe standard. În 1911 NBS oferea spre vânzare doar 23 de materiale de referinţă certificate, iar în 1977, aproape 100 materiale de referinţă standard (SRM), dintre care 700 erau destinate utilizării în analiza chimică. Alte mii de materiale de referinţă suplimentare sunt furnizate de alte laboratoare naţionale cât şi de alte surse comerciale.

Analiza chimică practică a progresat mână-n mână cu chimia generală, dar rolul său nu a fost decât de o subdiviziune a diferitelor ramuri ale chimiei şi deci coerenţa sa a avut de suferit. Acceptată, cantitatea de cunoştiinţe acumulate a fost mare, dar nu a fost suficient de mare pentru a permite tratarea teoretică corespunzătoare a faptelor. Un ciclu de "feedback" pozitiv al teoriei şi practicii nu a fost posibil până când numărul cercetărilor şi a utilizărilor chimiei nu s-a multiplicat considerabil şi acumularea şi schimbul de informaţie au devenit intensive.

Secolul al XX-lea a cunoscut o mare schimbare, cu dezvoltarea enormă a ştiinţei, tehnologiei, energiei nucleare, industriei, medicinii şi agriculturii. Evoluţia s-a bazat pe descoperirile anterioare ale ştiinţei, dar este clar că cele două războaie mondiale au avut un efect catalitic. "Războiul este mama invenţiei".

O imagine surprinzătoare a creşterii explozive a ştiinţei este indicată de faptul că astăzi încă trăiesc mai mult de 80 % dintre oamenii de ştiinţă. Un alt indicator al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

creşterii îl reprezintă numărul revistelor, cărţilor şi abstracturilor care se publică anual. De la înfiinţarea sa în 1907, binecunoscutul Service Chemical Abstract (CAS) a publicat peste 10 milioane de abstracturi: primele 5 milioane au acoperit perioada 1907-1971, în timp ce celelalte peste 5 milioane au apărut doar în ultimii 23-24 de ani. În anul 1986, CAS a publicat 470.000 abstracturi şi informaţii despre 110.000 patente. Baza de date a CAS cuprinde abstracturi ale documentelor din literatura ştiinţifică, citări bibliografice, etc., scrie despre articolele care apar în 12.000 de reviste ştiinţifice şi tehnice publicate în 140 de ţări în 50 de limbi. Toate abstracturile sunt publicate în limba engleză. CAS a înregistrat în jur de 7 milioane de substanţe, care includ compuşi de coordinaţie, polimeri, aliaje, minerale, amestecuri, etc.

Volumul cunoştiinţelor şi viteza de creştere a acestora, împreună cu natura lor tot mai complicată şi mai complexă, au determinat modificări radicale în metodele ştiinţifice de lucru. Universaliştii devin tot mai puţini şi au fost înlocuiţi prin munca în echipă. Expertul ştiinţific modern îşi concentrează inevitabil atenţia într-un domeniu îngust de cunoştiinţe "tot mai multe despre tot mai puţine". Pacea şi liniştea lumii academice sunt ameninţate de competiţia din lumea exterioară, în special din industrie. Mai devreme, universităţile erau singurele centre pentru învăţarea mai înaltă şi descoperirile ştiinţifice. Acum există multe laboratoare industriale, medicale şi private active în producerea de informaţii noi de egală valoare. Frontul cunoaşterii se deplasează înainte către "Ţara nimănui", a ştiinţei, ca un "val". Alvin Toffler spune: Armata este constituită din comunitatea internaţională, iar armele sunt calculatoarele, automatele, rachetele, sateliţii şi băncile de date mondiale.

Pentru a aborda problema statutului chimiei analitice, o retrospectivă în timp demonstrează clar faptul că până la schimbarea secolului chimia analitică nu a fost recunoscută ca disciplină ştiinţifică independentă, ci ea era mai curând considerată ca "o ştiinţă manuală". Ce este mai surprinzător, este faptul că chiar azi există unii sceptici printre oamenii de ştiinţă în privinţa meritelor sale de domeniu independent. Deşi este adevărat că primele cărţi de chimie analitică au apărut în anii 1820 (Pfaff şi Rose), prima catedră de chimie analitică a fost fondată în 1859 în Statele Unite ale Americii (Prof. C. F. Mandler, Union College, Schenectachy) şi prima revistă a fost publicată în anul 1862 (C. R. Fresenius: Zeitschrift für Analytische Chemie), dar aceste evenimente sunt excepţii. De fapt, la fel de adevărat este că prima catedră de Chimie Analitică din Marea Britanie a fost înfiinţată abia în anul 1958. Oare ce a fost greşit în evoluţia chimiei analitice?

Evident, trebuie scormonit mai adânc pentru a găsi răspunsuri satisfăcătoare. Destul de evident, termenul "disciplină ştiinţifică" necesită unele clarificări. Chimia analitică întruneşte criteriile necesare? Răspunsul poate fi început cu vestitul citat din Lord Kelvin:

> "Eu spun adesea că dacă poţi măsura ceea despre ce vorbeşti şi poţi s-o exprimi în numere, atunci ştii ceva despre aceea; dar dacă n-o poţi măsura, când n-o poţi exprima în numere, cunoştiinţele tale sunt insuficiente şi nesatisfăcătoare. Poate fi începutul cunoaşterii, dar tocmai aţi avansat în gândirea dumneavoastră la stadiul de ştiinţă, oricare ar fi problema"

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această cerință pentru numere este aplicabilă multor domenii științifice, dar nu la toate. Ca o definiție a științei, ea are anumite slăbiciuni. Oricum, constituie un bun punct de plecare. Într-o interpretare mai generală, știința este definită ca fiind un proces de căutare a fragmentelor de bază noi de informații, prin studierea simultană a relațiilor lor cantitative și constituirea cunoștințelor într-o structură coerentă. Interpretarea informației adunate cere în mod continuu mai multe date cantitative și astfel procesul este cumulativ și colectiv. Acest lucru poate fi spus și cu alte cuvinte: știința este un sistem auto-organizator guvernat de un flux de informație. Probabil este inutil să se spună că știința are caracter "liber" și "internațional", și, în fine, datorită rațiunii sale filozofice și a statutului său internațional, știința și diferitele sale ramuri și discipline necesită un limbaj precis, o terminologie exact definită.

Dacă această definiție generală este tradusă în limbajul chimiei analitice, atunci aceasta este definită ca fiind procesul de căutare de noi metode ale analizei chimice interpretându-le principiile teoretice și dezvoltând metodele în metode universale, aplicabile într-o varietate de domenii. Astfel, linia filozofică a activității, adică căutarea de noi idei, poate fi numită "chimie analitică pură", în timp ce interpretarea orientată către probă, adică alegerea sau dezvoltarea unei metode analitice pentru a satisface o anumită necesitate, poate fi denumită "chimie analitică aplicativă".

Termenul "analiză chimică" merită unele clarificări suplimentare. Cuvântul "chimică" este legat de definiția însăși a chimiei, studiul proprietăților raportate la participarea în procese care convertesc substanțele în alte substanțe. Ce este cu analiza? Până recent, se presupunea că o analiză dă răspunsul la ce și cât, cu alte cuvinte, dădea compoziția probei de analizat.

Astăzi, informația necesară în mod obișnuit este mult mai detailată. În plus, față de compoziția totală, "analiza" dă adesea răspunsuri la următoarele întrebări: în ce formă (structură), care este valența sau valențele, unde este localizat, cât este de omogen și cum este suprafața sa? Termenul "caracterizare" propus și utilizat de unii oameni de știință este mult mai elocvent decât "analiză" în acest context, dar ultimul este mult mai utilizat din motive istorice.

Principiile cumulative și colective necesare unei adevărate discipline științifice sunt deplin satisfăcute de chimia analitică. Există o multitudine de alte reviste care se ocupă cu această ramură a chimiei, cea mai veche datând din 1862, după cum s-a spus anterior. Bibliotecile științifice conțin numeroase cărți, monografii și alte înregistrări scrise care se ocupă de chimia analitică generală și specializată, cu sublinierea particulară a teoriei.

Cooperarea națională și internațională în chimia analitică care a dus la întâlniri și conferințe, a atras cu aceeași intensitate și volum, ca și în alte ramuri ale chimiei.

Dacă se acordă atenție celor de mai sus, se poate afirma cu încredere că teoretic chimia analitică cuprinde toate elementele necesare pentru stadiul unei discipline științifice independente.

În anul 1919 a fost fondată Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC). Scopul ei era de a promova dezvoltarea științelor chimice, producerea terminologiilor, revistelor, compilarea pertinentă și utilă a datelor, etc., și de a acționa ca un forum internațional al chimiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu privire la chimia analitică, dezvoltarea nu a fost satisfăcătoare. Până în anul 1949, exista doar un organism reprezentând chimia analitică în organizaţie şi acesta era Comisia de Reacţii şi Reactivi în Analiza Cantitativă. Reorganizarea a fost efectuată în anul 1951 şi a dus la crearea Diviziei de Chimie Analitică, în cadrul IUPAC, celelalte divizii fiind dedicate Chimiei Anorganice, Chimiei Organice, Chimiei fizice, Macromoleculelor şi Chimiei aplicate, fiecare cu câte 6-8 comisii.

Biochimia s-a despărţit şi şi-a dezvoltat propria uniune. Deşi progresul din cadrul IUPAC a fost convenabil, poţi fi înclinat să crezi că rolul chimiei analitice a fost şi este jucat în cadrul organizaţiei şi este într-un anumit grad inactiv.

Este cunoscut faptul că nu este complet neaşteptat că cu câţiva ani în urmă în comunitatea academică au fost auzite voci care afirmau că chimia analitică este o disciplină slăbită.

Următoarea afirmaţie găsită în literatură dă motiv pentru această dilemă: "Chimia analitică nu a atins cunoaşterea şi menţinerea importanţei sale deoarece aplicarea tehnicilor noi a dus la cunoaşterea teoretică care a umbrit tehnicile". Oricum sunt şi alte motive pentru acest "complex de inferioritate". De-a lungul anilor, chimia analitică a fost predată de timpuriu în programele universitare, lucru care a avut drept consecinţă scăderea importanţei sale academice. În plus, ea nu a beneficiat de cursuri de chimie fizică, adică de o tratare teoretică, şi mai mult, au fost analizate foarte puţine probe organice şi biochimice. Mereu s-a pus întrebarea dacă este necesar un program separat pentru analiza chimică în întregime. Îndemânările se bazau pe cerinţele majorităţii domeniilor ştiinţei, ingineriei şi tehnologiei, medicinii şi, în ultimii ani, artei şi umanismului.

Mulţi, ne-chimişti, fizicieni, biologi şi tehnologi au avut contribuţii importante în analiza chimică, ceea ce înseamnă că aproape toţi chimiştii şi mulţi alţii au acumulat o anumită experienţă în analiza chimică. Aceasta însă nu se adaugă la faima chimistului analist.

Cucerirea chimiei analitice de către instrumente este un alt factor căruia trebuie să-i mulţumim pentru "complex". Desigur, instrumentaţia este de importanţă crucială în dezvoltarea ştiinţei, dar există oameni care merg până acolo încât spun că instrumentaţia şi analiza sunt sinonime.

Complexitatea crescândă a instrumentaţiei moderne şi necesitatea automatizării pentru a mări viteza analizelor, împreună cu procesarea datelor a condus la cugetarea "Îţi place sau nu, chimia iese din chimia analitică".

Un eşesc aparent al chimiei analitice, care poate fi marcat ca o consecinţă a ştiinţei, se vede în faptul că chiar în zilele noastre, remarcabil de puţine universităţi posedă catedră separată de chimie analitică.

Working Party (grupul activ) de chimie analitică care este unul dintre grupurile active ale Federaţiei Societăţilor Chimice Europene (FECS) a efectuat în anul 1984 o trecere în revistă a aspectelor educaţionale ale chimiei analitice la universităţi europene. Privirea de ansamblu acoperă 23 de ţări şi a scos în evidenţă că numai aproximativ jumătate din cele 229 instituţii universitare au catedre separate pentru această disciplină ştiinţifică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un alt indicator pentru măsurarea recunoaşterii internaţionale a chimiei analtice poate fi numărul premiilor Nobel acordate chimiştilor analişti. Poţi să nu spui că o mare parte a descoperirilor în domeniul chimiei din categoria Nobel (ca şi alte multe dezvoltări chimice) au implicat într-un fel sau altul chimia analitică? De fapt, destul de des un prerechizitoriu esenţial pentru succes a fost dezvoltarea de metode analitice noi sau au fost create metode noi ca produse secundare în procese. Cu toate acestea, analiştii nu au obţinut mult credit de la Comitetul Nobel: din peste cele 500 de premii acordate din 1901, ceva mai mult de 100 au fost desemnate pentru chimie şi dintre acestea, doar patru pot fi considerate a fi legate definitiv de chimia analitică, judecând după citările comitetului. Aceste premii sunt:

1923 - Fritz Pregel (Austria) - Lucrări în domeniul microanalizei compuşilor
(1869-1930) organici

1952 - Archer John Martin (Anglia) - Descoperirea şi perfecţionarea analizei prin
(1910 - ?) cromatografie de repartiţie

1959 - Jaroslav Heyrowsky (Cehoslovacia) - Descoperirea şi perfecţionarea
(1890-1967) metodei polarografice de analiză

1971 - Gerhard Herzberg (Canada) - Cercetări în domeniul structurii şi
(1904 - ?) spectroscopiei atomice şi moleculare

Este interesant de notat că tehnicile particulare asociate cu aceste premii, de fapt, au accelerat avansarea biochimiei. Aceste numere, natural, nu posedă valoare absolută de mărturie, dar tendinţa este aparentă.

Dacă există vreo schimbare spre bine, atunci aceasta trebuie să înceapă în "lumea educaţiei şi a învăţământului". Astfel, în re-evaluarea programelor de învăţământ şi chimiştii analişti trebuie să aibă un rol conducător, punctul de plecare fiind: chimia analitică este o disciplină orientată către laborator. O balanţă pragmatică între chimia teoretică şi practica analitică ar trebui să fie scopul, dar în plus, aspectele metodologice ar trebui să formeze baza chimiei analitice. Deşi s-ar fi putut spune mult mai devreme, funcţia chimiei analitice în reţeaua ştiinţei, în general, în ziua de azi este similară funcţiei matematicii, fizicii şi altor câteva ştiinţe de bază şi constituie o piatră de construcţie necesară pentru dezvoltarea întregii structuri.

2.2. Importanţa metrologiei în chimia analitică

Realizarea unei analize chimice sau a caracterizării şi chiar mai mult, dezvoltarea unei metode şi optimizarea sa ulterioară, implică realizarea unui număr mare de măsurări de cantităţi ale unor mărimi fizice ca: timp, lungime, volum, masă, intensitate a curentului electric, potenţial electric, moment magnetic, intensitate a radiaţiei electromagnetice, frecvenţă, etc. Aceste măsurări produc valori (numere). Chiar dacă aceste valori sunt reproductibile, adică dacă ele prezintă o anumită precizie, putem fi convinşi (cu referire la cugetarea Lordului Kelvin) că cunoaştem ceva din problema pusă.

Ştiinţa măsurărilor - metrologia - aşa cum s-a arătat anterior, se ocupă cu principiile şi practica măsurărilor. Ea a fost definită ca ştiinţă a cântăririlor şi măsurărilor. Ideea de bază a metrologiei este aceea de a asigura uniformitatea măsurărilor în întreaga lume. Serviciile metrologice din diverse ţări stabilesc sistemul de unităţi al mărimilor fizice pe baza standardelor de referinţă primare aprobate de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Congresul Mondial de Metrologie. Principiile conducătoare de la baza serviciilor metrologice sunt să stabilească laboratoare de verificare şi testare pentru a calibra instrumente, şi de a furniza materiale de referinţă ca şi intercomparaţii care îi permit utilizatorului să producă măsurări importante.

În acţiunea de educare în chimia analitică, desigur va fi avantajos să se evidenţieze mai puternic principiile metrologiei decât a făcut-o practica în trecut. În mod fericit aceasta ar putea duce la sporirea unităţii disciplinei. Este evident că nu o singură metodă analitică poate da toate răspunsurile enumerate mai sus, multe metode se bazează pe acestea, lucru care are efect asupra mânuirii probelor.

General vorbind, în chimia analitică practică este necesară o apreciere fermă a importanţei alegerii statistice a probelor şi a perturbaţiilor cauzate de mânuirea şi prepararea probei. Mai mult, însuşi procesul de măsurare, inclusiv calibrarea şi cu sublinierea principiilor teoretice ale operaţiei, trebuie înţelese riguros înainte de a fi efectuate îmbunătăţiri ale metrologiei, generalizări şi optimizări.

Evaluarea statistică a datelor cu ajutorul calculatorului, tehnici automate de procesare a datelor sunt îndemânări şi instrumente la care trebuie să se priceapă chimistul analist.

În alegerea unei metode analitice cunoscute pentru îmbunătăţirea sau proiectarea de metode noi, există trei obiective pe care chimiştii analişti trebuie să le aibă în minte: viteza, sensibilitatea şi selectivitatea (a patra "dimensiune", preţul de cost nu trebuie uitată, totuşi). În funcţie de scopul analizei, unul sau două din obiectivele de mai sus trebuiesc sacrificate. Oricum, în analizele industriale şi medicale, adesea viteza este factorul determinant şi astăzi automatizarea necesită un efort suplimentar pentru a atinge viteze mari de analiză. Încrederea în analize este de importanţă majoră şi deci, rolul materialelor de referinţă utilizate pentru calibrare a devenit extrem de vital, în special în legătură cu cooperarea internaţională crescândă.

2.3. Rolul noilor descoperiri şi existenţa unor lipsuri în dezvoltarea chimiei analitice

Nu este un secret faptul că de cele mai multe ori creativitatea este privită în multe părţi ca misterioasă şi enigmatică. Descoperirile ştiinţifice, îmbunătăţirile teoretice în orice domeniu (inclusiv în chimia analitică) nu se întâmplă pur şi simplu. Este bine ştiut că succesul în ştiinţă necesită, fără excepţie, o muncă grea. Este necesar şi puţin noroc uneori, iar intuiţia joacă frecvent un rol decisiv în rezolvarea problemelor: aici subconştientul întinde o mână de ajutor. Chiar dacă toate aceste ingrediente sunt disponibile, adesea există bariere insurmontabile care previn o pătrundere ştiinţifică.

Impedimentele care fac dificil un "salt calitativ" îl constituie golul - uneori de durată foarte lungă - în secvenţele etapelor de dezvoltare ale metodelor analitice. Nu cu mult timp în urmă, profesorul H. A. Laitinen a dat o considerare interesantă unora dintre aceste lipsuri. Astfel, un exemplu îl constituie golul cauzat de lipsa unei teorii adecvate. Polarografia a fost pusă la punct de către J. Heyrowski în anul 1922 (pentru aceasta el a obţinut premiul Nobel pentru chimie în anul 1959) şi Ilkovic a elaborat teoria difuziei la electrodul picător de mercur în anul 1934; astfel, procesele reversibile de electrod au fost bine înţelese la mijlocul anilor 1930. Apoi a existat un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

gol de aproximativ 20 de ani până când procesele ireversibile şi cele controlate cinetic au putut fi utilizate în dezvoltarea metodelor analitice ce foloseau electrodul picător de mercur. Acest lucru a fost posibil după ce Koutecky a publicat teoriile necesare, în anul 1953.

De ce a fost necesar să se aştepte 20 de ani pentru elaborarea acestor teorii? Răspunsul este simplu: o combinaţie specială de talent şi experienţă a fost un prerechizitoriu absolut pentru acoperirea golului. Nu este greu de imaginat că o anumită lipsă de comunicare a jucat un rol important în acest context. Al doilea război mondial se încheiase doar de opt ani.

O lipsă de instrumentaţie poate, la fel, să stânjenească lanţul dezvoltării, ducând astfel la goluri. Efectul Raman a fost descoperit în anul 1928, dar pătrunderea reală în instrumentaţie nu a venit până în anul 1962, când laserul a rezolvat problema legată de sursa de lumină.

Al doilea exemplu se referă la coulometrie. Legea lui Faraday pentru electroliza cantitativă datează din 1833 iar coulometrul de argint al lui T. W. Richards din anul 1902. Controlul potenţialului electrodului de lucru nu a fost posibil cu echipamentul existent atunci. Potenţiostatul electronic a fost introdus de către Hickling în anul 1942, şi chiar de atunci integrarea exactă a curenţilor ce se modifică lent a rămas o problemă de ani. Coulometrul electronic a devenit un instrument de rutină după ce amplificatoarele operaţionale au devenit disponibile la sfârşitul anilor 1950.

Spectrometria de absorbţie atomică este un alt exemplu în care lipsa de instrumentaţie a determinat momentul apariţiei sale pe scenă. Liniile Frauenhofer din spectrul luminii solare erau deja cunoscute la începutul anilor 1800, Talbot a fost primul care a exprimat ideea de bază a analizei spectrochimice (1826) şi au existat şi alţii, ca de exemplu, Bunsen şi Kirchhoff, care au dezvoltat-o, dar din nou timpul nu a fost gata pentru o pătrundere. A fost necesar să se aştepte până în anul 1955, când Walsh şi independent Alkemade şi Milatz au descris avantajele, în special, ale absorbţiei atomice decât cele ale emisie atomice în flacără. Utilizarea metodei necesită un fotomultiplicator şi un amplificator de curent alternativ şi aceste instrumente erau disponibile acum, dar era cu şapte ani înainte de a fi proiectat primul instrument comercial.

Lipsa materialelor adecvate a întârziat dezvoltarea ştiinţei în general. O dificultate suplimentară referitoare la ştiinţa materialelor legată de chimia analitică este că dezvoltarea a fost dependentă de tehnologie şi progresul său.

Un caz interesant de gol cauzat de lipsa unui material adecvat este domeniul electrozilor ion-selectivi. F. Haber, a găsit la începutul anilor 1900, că potenţialul de la interfaţa unor sticle este capabil să urmărească modificarea concentraţiei ionilor de hidrogen (el a primit premiul Nobel pentru chimie în anul 1918 pentru sinteza amoniacului). Mai târziu, în anul 1930, Tendeloo şi Kolthoff, împreună cu Sanders au publicat o lucrare despre electrozii cu membrană, dar metoda a lâncezit până în anul 1961, când a fost descoperită o dezvoltare importantă: electrodul din precipitat tip Pungor, utilizând solide incorporate în cauciuc siliconic; acest lucru, desigur, nu a fost posibil înainte de inventarea polimerului siliconic. În anul 1955, W. Simon a contribuit la această invenţie prin introducerea ionoforilor. În acelaşi timp, o altă descoperire foarte interesantă, bazată pe principiul Kolthoff-Pungor, a văzut lumina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

zilei; este vorba despre realizarea sensorului Ross şi Frant pentru fluorură, care depinde de monocristalul LaF_3.

Progresul în ştiinţă ca şi în multe alte domenii, pentru această problemă a avut loc în domeniul "undelor". Lucrurile s-au maturizat, ceea ce înseamnă că sinergia joacă un rol important în procesele de dezvoltare. De aceea, o lipsă de comunicare poate întârzia considerabil avansarea. Războaiele, de cele mai multe ori, au distrus canalele de comunicare, ducând la amânarea publicării descoperirilor importante în diferite domenii.

Există şi un alt proces care împiedică sinergia în ştiinţă: publicarea în reviste obscure sau neconvenţionale. Efectul acesteia poate fi dăunător, întârziind utilizarea ideilor noi. Un exemplu ilustrativ în acest sens îl constituie publicarea de către Martin şi Synge a principiilor cromatografiei gaz-lichid în anul 1941 în "The Biochemical Journal". Metoda a rămas inactivă până ce însăşi Martin a rezumat-o în anul 1951.

Probabil, ca şi în prezent, multe goluri constituie cauze care sunt greu de determinat, dar inerţia umană trebuie considerată ca factor important în acest context. Chiar printre oamenii de ştiinţă se poate observa destul de des o şovăire în adaptarea noilor proceduri, deşi aceasta ar însemna un progres real.

Ce trebuie învăţat din toate aceste exemple? Chimiştii analişti trebuie să-şi ascută atenţia la descoperirile din domeniile adiacente, trebuie să vegheze îndeaproape la ceea ce se întâmplă în particular, în fizică, şi trebuie să se încadreze în activitatea de educaţie în chimia anlitică.

2.4. Influenţa Uniunii Internaţionale de Chimie Analitică Pură şi Aplicată (IUPAAC)

Să realizezi modificări reale în lumea academică, de exemplu, modificări în programele de învăţământ sunt mult mai dificil decât numai exprimând cerinţa pentru aceasta. Cu toate acestea, există mult interes, nu numai profesional pentru chimiştii analişti, dar la fel de important pentru întreaga lume a utilizatorilor, pentru care se impune un efort puternic. Atât societăţile naţionale cât şi federaţiile regionale reprezentând chimia analitică trebuie să-şi ia un rol mai activ în această problemă, decât a fost cazul până acum. Probabil timpul este gata pentru o intensificare în sfera cooperării internaţionale referitoare la chimia analitică.

Înfiinţarea unei Uniuni Internaţionale de Chimie Analitică Pură şi Aplicată a avut multe efecte inspiratoare şi avantajoase în educaţia, cercetarea şi utilizarea chimiei analitice.

În unele ţări, infrastructura ştiinţei este mai distorsionată decât în multe alte ţări, întrucât chimia analitică nu primeşte destule însuşiri. Politicienii naţionali sunt receptivi la recunoaşterea internaţională. Noul IUPAC va acţiona ca un simbol pentru o eră nouă permiţând forţelor chimiei analitice să fie implementate complet pentru beneficiul omului.

Există şi un alt aspect al chimiei analitice, care progresiv a devenit important şi a cărui dezvoltare va beneficia din cooperarea internaţională intensivă. Acesta este standardizarea în chimia analitică, care este subiectul central al acestui curs.

Metodele analitice standardizate au fost considerate ca unul dintre cele mai importante produse finale ale gândirii şi cercetării chimice. În ultimul timp, interesul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru standardizarea şi validarea anumitor metode analitice a crescut enorm. Acest lucru este datorat faptului că trăim într-un mediu economic şi legislativ peste care se suprapune un internaţionalism crescând. Rolul ţărilor în curs de dezvoltare este, de asemenea, important în această problemă. Metodele de interes sunt baza specificării şi adesea a aplicării standardelor legale sau voluntare acoperind un domeniu extins al sănătăţii şi efortului uman, al sănătăţii animale şi al calităţii mediului. Acestea includ: produse agricole, hrană, farmaceutice, domeniul toxicologiei, materiale industriale, produse secundare şı rezidii şi calitatea apei, aerului şi solului. Multe organizaţii profesionale la nivel naţional sunt active în producerea de metode standard reprezentând interese profesionale în industrie, comerţ, guverne naţionale, organizaţii interguvernamentale şi instituţii academice din toată lumea.

În cele ce urmează se va acorda o atenţie detaliată diferitelor aspecte ale standardizării legate de chimie analitică.

2.5 Utilizarea metodelor analitice standardizate

2.5.1. Despre începuturi

Atunci când se studiază analele chimiei analitice cu un ochi către standardizarea metodelor analitice, în particular, se observă că analiştii au fost destul de devreme interesaţi de importanţa şi de roadele standardizării şi de studiile de colaborare în acest domeniu. Se pare că analiştii sunt cu câţiva ani deasupra oamenilor "tehnici" în acest domeniu. Dacă apoi cineva revine la întrebarea: care secţie a chimiei s-a preocupat mai mult de standardizare în înţelesul său modern, se pare, aproape sigur, că vastul domeniu al chimiei alimentare şi agricole nu a putut evita faptul de a fi iniţiatorul. Analiza produselor alimentare, a diferiţilor aditivi pentru conservarea şi îmbunătăţirea hranei şi, de asemenea, a contaminanţilor, natural că a fost de mare importanţă timp îndelungat. Depozitarea şi transportul acestor produşi biologici sensibili au adus probleme suplimentare referitoare la utilizarea lor sigură. Deci, guverne din toată lumea au făcut tot posibilul să protejeze oamenii de a consuma produse alimentare alterate sau nesănătoase, prin introducerea de legi ale hranei, care în schimb necesită analize standardizate. În plus, marele comerţ internaţional în agricultură şi cu produse alimentare a forţat cercurile responsabile de a depune eforturi zeloase în acest domeniu, incluzând studii colaborative. Astfel în Statele Unite ale Americii şi Canada, oficialităţile guvernamentale au realizat cu mai mult de 100 de ani în urmă, ceea ce a fost necesar să aducă sub control diferenţele substanţiale între valorile obţinute în analizele fertilizanţilor pentru azot, fosfor şi potasiu. Răspunsul lor la problemă a fost: standardizarea metodelor de analiză întrucât această variabilă este cel mai uşor de controlat în procesul analitic. Sampling-ul era, de obicei, în afara controlului analistului şi laboratoarele trebuiau să se presupună că sunt de aceeaşi competenţă, întrucât guvernul fiecărui stat emitea acreditări legale atestându-le autoritatea. Şi însăşi chimiştii analişti, ca funcţionari ai statului, erau adesea necontestaţi. În consecinţă, doar metodele de analiză au rămas ca întrebare de dispută. În schimb, în anul 1884, standardizarea a condus la înfiinţarea Asociaţiei Chimiştilor Analişti Oficiali (AOAC) în SUA, al cărui scop era de a standardiza şi de a aproba metodele utilizate în controlul de reglementare a obiectelor de uz curent, sub jurisdicţia membrilor săi. Asociaţia Chimiştilor Analişti Oficiali solicită studii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interlaboratoare cu probe oarbe. Aceasta a fost cea mai bună simulare a operațiilor actuale. Aceste studii au furnizat dovezi care puteau fi folosite în judecătorie pentru a demonstra suficiența metodei utilizate. În cazul în care inculpatul a utilizat o metodă neaprobată de AOAC, sarcina de demonstrat îi revenea inculpatului de a arăta că rezultatul său era cel puțin la fel de bun ca cel obținut de guvern.

Asociația Chimiștilor Analiști Oficiali a coordonat mii de studii colaborative referitoare la agricultură și sănătatea publică, în cei peste 100 de ani de existență. Rezultatele au fost publicate în jurnalul său și această vastă sursă de material informativ a fost trecută recent în revistă în ideea dezvoltării unor linii directoare și a unor principii pentru desemnarea, conducerea și interpreatarea studiilor colaborative. Al "Doilea Plan" al acestui important document a fost publicat în anul 1984 sub titlul: "Linii directoare pentru proceduri de studii colaborative internaționale pentru a valida caracteristicile unei metode de analiză". Ne vom întoarce mai târziu la acest document.

O altă organizație de pionierat în acest domeniu este Comisia Internațională pentru Metode Uniforme ale Analizei Zahărului (ICUMSA) care a fost fondată în anul 1897 ca o uniune internațională deschisă tuturor agenților interesate în analiza zahărului. Ea are acum ca membrii 29 de comitete naționale. Teste interlaboratoare în domeniul ICUMSA au fost discutate din anul 1936. Prima temă a fost referitoare la plăcile de control din cuarț pentru standardizarea zaharimetrelor polarimetrice. În anul 1967, a început un proiect de teste sistematice interlaborator pentru controlul zaharurilor albe. Acesta a fost de interes pentru Comunitatea Economică Europeană. ICUMSA discută curent criterii noi pentru executarea și evaluarea testelor interlaborator. În acest sens se face o distincție între metodele de rutină, de control și de bază. Primele două este de preferat să fie verificate prin teste în șase laboratoare cu minim 3 probe (mare, medie și mică). Măsurări de bază pot fi efectuate în multe cazuri, dar în laboratoare foarte puțin speciale. Lista metodelor ICUMSA care au fost validate prin teste interlaborator, include 27 metode pentru analiza zahărului.

Trebuie menționate și o serie de alte organizații cu tradiții îndelungate în studiile colaborative, pentru dezvoltarea metodelor ce se ocupă de analiza alimentelor și de o serie de teme înrudite, ca de exemplu:

- Oficiul Internațional pentru Cacao și Ciocolată (IOCC) fondat în anul 1930 și Asociația Internațională a Producătorilor Cofetari de Dulciuri (ISCMA) fondată în anul 1953, au creat un comitet tehnic responsabil pentru studiile și dezvoltarea metodelor de analiză în acest domeniu.
- Convenția Euroapena de Berărit (EBC) este o organizație formată din organizațiile centrale din 16 țări europene. EBC are un comitet de analiză, care a fost format în anul 1948. El are ca obiective promovarea dezvoltării unor metode noi de analiză a materiilor brute și a produselor industriei berii și producerea de metode analitice internaționale care să fie acceptate și utilizate în toată lumea. Cealaltă colecție importantă de metode publicate este cea a Societății Americane a Chimiștilor Berari (ASBC). Desigur există o colaborare strânsă între aceste organizații, iar metodele acceptate mutual sunt desemnate ca "metode internaționale". În prezent, mai mult de 40 de metode sunt desemnate astfel.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• Oficiul Internațional al Viei și Vinului (IWO), cu sediul permanent la Paris, reprezintă majoritatea țărilor viticole. A fost fondat în anul 1924 și, ca organizație interguvernamentală, are în prezent ca membrii guverne din 33 de țări. A publicat un manual de metode internaționale de analiză a vinului, conținând descrieri detaliate a peste 70 de metode de analiză (numai în limba franceză).

Fără a intra în detalii, vor fi menționate, de asemenea, următoarele organizații care au depus o muncă importantă în domeniu: Asociația Internațională a Științei și Tehnologiei Cerealelor (ICC); Federația Internațională a Laptelui (IDF); Federația Internațională a Producătorilor de Sucuri și Fructe (IFJU); Consiliul Internațional al Uleiului de Măsline (IOOC); Consiliul Analitic Colaborativ Internațional de Pesticide (CIPAC); Comitetul Nordic pentru Analiza Alimentelor (NMKL).

Mai ales din motive economice, dar și datorită implicațiilor analitice ale acestui tip de lucru, în ultimii ani s-a creat o rețea de cooperare sporind activitățile colaborative. Pot fi date în acest sens câteva exemple de tendințe actuale către interschimbul de organizație: eforturile coordonate de ISO împreună cu IDF și AOAC în furnizarea de metode de analiză pentru examinarea produselor din lapte; cele ale ISO, ICC, AOAC, IUPAC și Asociația Americană a Chimiștilor de Uleiuri (AOCS) și Asociația Americană a Chimiștilor de Cereale (AACC) pentru microtoxine; cele ale ISO și IUPAC pentru grăsimi și uleiuri și cele ale CIPAC și AOAC pentru pesticide.

O schemă de cooperare mondială a rezultat prin crearea Comisiei Codex pentru Alimentație (CAC). Aceasta a fost stabilită formal pentru a implementa Programul Comun al Standardelor pentru Alimente al Organizației Națiunilor Unite pentru Alimentație și Agricultură (FAO) și Organizația Mondială a Sănătății (WHO). Activitatea de standardizare a CAC a început în anul 1962 și acum ea are ca membrii 127 de state. Scopurile sunt de a proteja sănătatea consumatorilor, de a asigura practici corecte în comerțul cu alimente și de a promova coordonarea întregii activități de standarde alimentare efectuate de organizațiile internaționale guvernamentale și neguvernamentale. Comisia are un număr mare de comitete Codex acoperind întregul domeniu, dar Comitetul Codex pentru Metode de Analiză și Sampling este de interes deosebit. Nu poate fi negat faptul că organizațiile internaționale de standardizare importante, cum ar fi ISO și IUPAC, au început să acorde un interes deosebit principiilor studiilor interlaboratoare abia din anii `70 și desigur datorită eforturilor inspirate ale acestui comitet.

Comisia Codex pentru Alimentație are legături cu majoritatea organizațiilor sus-menționate și, în particular, cu multe alte comitete tehnice ale ISO. În plus, există Comitete Codex de Coordonare pentru Europa, Africa, America Latină și Asia. Au fost stabilite un număr mare de standarde Codex. Acestea necesită acceptarea formală a guvernului. Codurile de practică includ metode de analiză, dar și acestea au fost incluse în volumele "Standarde Codex", împreună cu standardele la care se aplică.

Să ne îndreptăm acum atenția spre domeniul medical, Federația Internațională de Chimie Clinică (IFCC) este o organizație științifică cu 44 de societăți naționale ca membrii. Activitățile de standardizare au început în anul 1952 și acopereau chimia clinică și biochimia.

Prima privire de ansamblu interlaboratoare a preciziei și acurateței relative a testelor chimice în laboratoarele de spital a apărut abia cu 40 de ani în urmă, în 1947.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ea a demonstrat că experţii analişti din chimia clinică erau regretabil de deficienţi în acel timp. De atunci, mii de treceri în revistă interlaboratoare a testelor chimice clinice au fost efectuate prin lume sub auspiciile asociaţiilor locale, regionale şi naţionale ale patologilor şi chimiştilor clinicieni. Agenţiile de acreditare, birourile guvernamentale şi organizaţiile internaţionale şi-au făcut de asemenea treaba. Rezultatul major a fost o îmbunătăţire gradată a încrederii în testele chimice pentru diagnoza clinică şi monitorizarea clinică. Un exemplu elocvent de studiu analitic de colaborare în chimia clinică este evaluarea interlaboratoare a unei metode de referinţă pentru analiza calciului total prin spectrometrie de absorbţie atomică. Trecerile în revistă au fost efectuate în anii `70 în SUA, Marea Britanie şi în ţările Comunităţii Economice Europene şi au demonstrat transferabilitatea metodei de referinţă a calciului pe bază internaţională. Acest rezultat a servit ca model pentru evaluarea interlaboratoare condusă de Comisia IUPAC pentru toxicologie.

Pentru a obţine alte îmbunătăţiri în acest domeniu foarte important în 1969 IFCC a creat un comitet expert în Nomenclatura şi Principiile Controlului Calităţii. Activitatea acestui comitet expert a fost completată în 1978-1980 şi au rezultat o serie de recomandări, care au furnizat o convenţie mondială pentru principiile controlului calităţii în chimia clinică.

În acest context există o arie de activitate cu un subiect foarte important şi demonstrează foarte clar utilitatea metodelor de comparaţie interlaborator. Dacă a fost identificat un cancerigen chimic ca posibil agent de cauzare a cancerului într-o anumită regiune, trebuie să existe metode analitice pentru a demonstra că acel compus suspectat este prezent într-o concentraţie mult mai mare în regiunea cu incidenţa cancerului decât într-o zonă cu o incidenţă mai scăzută. Evident, o asemenea comparaţie presupune încrederea egală în măsurări analitice efectuate în două regiuni. Oricum, acest lucru nu este mereu atins. De exemplu, Agenţia Internaţională de Cercetare a Cancerului (IARC) a publicat recent rezultatele unei treceri în revistă a analizelor pentru alfatoxin M_1 în lapte lipofilizat în 80 de laboratoare din lume, fiind utilizate 20 de metode. Împrăştierea rezultatelor a fost între 0 μg/kg şi 140 μg/kg, iar concentraţia medie calculată a fost de 7,7 μg/kg.

Pentru a ajuta laboratoarele angajate în analiza cancerigenelor în mediu, IARC a dezvoltat un program care să îmbunătăţească încrederea în rezultatele lor analitice. Mai mult, există manuale IARC pentru metode de analiză selectate pentru aceşti compuşi.

O altă ramură care este parte a domeniului medical, în care au fost utilizate de mult timp metode standard de analiză este prepararea unei substanţe farmaceutice sau a unui medicament. Farmacopeele, primele datând din Sumerian, au fost iniţial cărţi de reţete medicale şi au fost dezvoltate, din secolul al XVI-lea, în Compendii Oficiale, punând în faţă standardele de calitate, cărora medicamentele trebuie să li se supună legal (pharmacopea derivă de la cuvântul grecesc "pharmakon" =medicina şi "poesis" a face).

Lista Internaţională de Nume Improprii WHO conţine în prezent aproape 5000 de titluri, dar nu toate trebuiesc considerate medicamente esenţiale sau chiar importante. De fapt WHO a propus recent că în jur de 200 de substanţe cu nume ar satisface 90 % din cerinţele medicale reale ale ţărilor în curs de dezvoltare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Procesele de producţie a majorităţii preparatelor farmaceutice (medicamentelor), pornind de la materiile brute, fie ele ţesut animal, plantă vegetală sau substanţă chimică naturală, până la medicamentul sau preparatul final administrat pacientului într-o anumită formă (tablete, capsule, injecţii, etc.) sunt foarte complicate şi foarte strict controlate de legislaţia desemnată să protejeze pacientul de ignoranţă, eroare şi fraudă. Astfel, metodele analitice implicate în schemele de producţie pot fi categorisite ca metode analitice standardizate mandatate.

Farmacopeele constau, în esenţă, dintr-o colecţie de monografii fiecare descriind o substanţă de interes medical. Titlul oficial al unei monografii de acest fel este în limba latină. Monografia conţine definiţia substanţei, caracterizarea proprietăţilor sale fizice şi organoleptice şi testele de identificare, care servesc la asigurarea că nu a fost făcută vreo confuzie în etichetarea produsului. Secţiunea "teste" este desemnată pentru a detecta şi limita impurităţile care sunt prezente în procesul de fabricaţie sau din deteriorări la depozitare. Secţiunea "analiza" prescrie metodele pentru determinarea cantitativă a substanţei active.

În ţările europene, farmacopeele naţionale au început să apară la sfârşitul secolului al XVIII-lea şi începutul secolului al XIX-lea: în Elveţia la 1775, în Olanda la 1805, în Franţa la 1818, în Marea Britanie la 1864, etc.

În paralel cu dezvoltarea farmacopeelor naţionale s-a văzut o deplasare spre o unificare la nivel internaţional. Congresul Internaţional de Farmacie din 1865 şi cele care au urmat, au avut scopul de a stabili o farmacopee care să aibă acelaşi statut legal în toate ţările asociate. Era doar în anul 1902, când la iniţiativa guvernului belgian, la o conferinţă ţinută la Bruxelles, a decis să unifice standardele pentru unele medicamente potenţiale, ajungându-se la un acord cunoscut ca "Angajamentul de la Bruxelles". Oricum, a durat mulţi ani şi au fost făcute dezvoltări noi, împreună cu schimbări de atitudine până s-a obţinut un progres real.

În anul 1946, după crearea Organizaţiei Naţiunilor Unite, Organizaţia Mondială a Sănătăţii (WHO) a decis să pregătească ceea ce urma să devină Farmacopeea Internaţională. În contrast cu dispoziţiile convenţiei de la Bruxelles, WHO şi-a creat propriul sistem, alcătuit din experţi, deşi pe baze personale, stabilind standarde recomandate fără vreo forţă legală obligatorie.

Prima Farmacopee Internaţională a apărut la Geneva în anul 1952, în limba engleză şi franceză (mai târziu şi în spaniolă) şi a fost aprobată de al Treilea Ansamblu Mondial al Sănătăţii. A treia ediţie, volumul 1, "Metode generale de analiză", 1979, conţine în total 70 de metode, dintre care 40 sunt metode chimice. Volumul 2, "Specificarea calităţii", 1981, conţine aproximativ 130 monografii.

Deşi Farmacopeea Internaţională este un document important în domeniul controlului medicamentelor, ea nu are statut legal, după cum s-a mai spus. Oricum, ea este valabilă, în particular, din punctul de vedere al ţărilor în curs de dezvoltare, unde constituie o bază utilă pentru stabilirea farmacopeelor naţionale.

Convenţia de la Bruxelles a fost abandonată în jurul anului 1950, dar la iniţiativa unei delegaţii franceze, ideea unei Farmacopei Europene a început să avanseze întâi în cadrul Organizaţiei Tratatului de la Bruxelles. Dezvoltările de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unificare în Europa, care în anul 1949 au dus la crearea Consiliului Europei, au dat de asemenea roade în domeniul farmaceutic.

Convenţia pentru elaborarea unei Farmacopei Europene a fost deschisă pentru semnare în anul 1964 şi a devenit efectivă în 1974 (Tratatele Europene ale Consiliului European nr. 50). Până acum au consimţit la această convenţie următoarele ţări: Belgia, Franţa, Germania, Italia, Luxemburg, Olanda, Norvegia, Elveţia, Anglia, Austria, Suedia, Cipru, Danemarca, Islanda, Suedia, Finlanda, Grecia şi Spania. Majoritatea acestor ţări utilizează, în plus, şi propriile farmacopei care acoperă arii mai mari, suplimentând nevoile naţionale. Monografiile de medicină, care urmează să fie incluse în farmacopeele naţionale, sunt aprobate de un comitet naţional aprobat de guvern. Influenţa Farmacopeei Europene este larg răspândită în multe ţări şi aceasta colaborează îndeaproape cu Secretariatul Comisiei Farmacopeei Europene.

A doua ediţie a Farmacopeei Europene a fost publicată în anul 1980 şi conţine metode analitice aduse la zi, care urmau să fie utilizate în legătură cu 539 monografii despre diverse preparate farmaceutice şi medicamente.

Mai există un număr mare de ţări care utilizează propria farmacopee dar şi cooperarea în acest domeniu este în continuă creştere, ducând la o mai bună utilizare a metodelor standardizate.

Multe ramuri ale tehnologiei chimice şi ale tehnologiei în general, au găsit că este util să-şi unească forţele pentru a coordona, printre altele, activităţi analitice şi standardizarea.

Probabil că cea mai deosebită societate de standarde este Societatea Americană pentru Testarea Materialelor (ASTM) care a fost fondată în anul 1898 în scopul dezvoltării şi promulgării standardelor pentru materiale şi pentru testarea materialelor. Domeniul materiei de subiecte în acoperirea standardelor de către ASTM este aproape fără limite: textile, cauciucuri, petrol, plastic, produse din oţel, vopsele, instrumente medicale, analize chimice şi spectrometrice şi testarea mecanică sunt doar câteva dintre domeniile acoperite.

Standardele şi terminologia ASTM includ metode de testare, definiţii, practici, clasificări şi specificări. Programele lor de dezvoltare trebuie să considere elementele esenţiale ale bazei de date şi ale măsurării datelor, testării interlaboratoare, analiza statistică şi valabilitatea materialelor standard de referinţă. Pentru a-şi întări comitetul în ultimul sens, împreună cu Biroul Naţional de Standarde (NBS) al SUA, ASTM a stabilit un program pentru metale şi minereuri metalifere în 1976. Scopul acestui proiect este de a furniza asistenţă Oficiului de Materiale Standard de Referinţă al NBS, prin interfaţare cu producătorii şi consumatorii de metale şi minereuri. ASTM s-a dezvoltat în cea mai mare sursă de standarde voluntare de consens.

În Marea Britanie, dezvoltarea standardizării în chimia analitică a început, de asemenea, devreme. Societatea Regală de Chimie a format Comitetul de Metode Analitice (AMC) în anul 1935, dar originea Comitetului este plasată în jurul anului 1880. El funcţionează prin mai multe subcomitete, a cărei activitate se întinde pe un domeniu mare al chimiei analitice. AMC şi-a trecut în revistă strategiile în 1979 şi a venit cu următoarele propuneri de acţiune: (a) să se stabilească AMC ca un corp profesional oficial în Marea Britanie pentru validarea metodelor de analiză cerute de legislaţia ECE şi a Marii Britanii; (b) să se stabilească AMC ca organul adecvat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru munca de o natură mai fundamentată referitoare la subiecte importante pentru instituții industriale, guvernamentale şi universitare, dar care nu sunt parte a programului legislativ, şi (c) să stabilească AMC ca organul autoritar pentru activitățile analitice orientate spre industrie, care, de obicei, nu sunt componentă a programului legislativ.

Implementarea noii strategii produce eficiență crescută la costuri mai coborâte cu puțină dublare a efortului.

În industria de confecții, standardizarea, incluzând analiza chimică formează în prezent o parte semnificativă a muncii organizațiilor internaționale în acest domeniu, ce cuprinde Asociația Internațională a Mătăsii (ISA), Biroul Internațional pentru Standardizarea Fibrelor Artificiale (BISFA), Uniunea Internațională a Tehnologiilor din Pielărie şi a Societăților de Chimie (IWTO. Toți lucrează în strânsă cooperare cu ISO.

Uniunea Internațională a Laboratoarelor de Testare şi Cercetare pentru Materiale şi Structuri (RILEM) a fost fondată în anul 1947 pentru a stimula cooperarea în știința şi tehnologia construcțiilor şi clădirilor, în particular în cercetarea științifică a comportării materialelor şi structurilor de construcție. Este o organizație non-guvernamentală cu membrii din 75 de țări. RILEM are legături strânse cu ISO deşi propria activitate se desfăşoară în aproximativ 60 de comitete tehnice.

Au fost abordate secțiuni largi ale activității industriale şi de alt gen, unde analiza chimică şi, în special, standardizarea joacă un rol crucial, şi despre cum "deplasarea" sa s-a întins în întreaga lume pentru a forma o rețea de sistem sinergic cooperativ. Informații suplimentare pot fi obținute de la organizațiile naționale de standarde.

Deoarece omul a devenit mai sofisticat şi dependent de tehnologia avansată, nădejdea sa în analiza chimică a crescut, de asemenea. Dezvoltarea continuă a instrumentației capabile să furnizeze analize rapide şi complexe a făcut ca utilizatorii datelor analitice să dorească să obțină rezultate exacte mai rapid şi la costuri mai mici.

Acest proces nu prezintă semne de încetinire, şi întrucât ne îndreptăm spre începutul secolului XXI, cercetătorii analişti întâmpină provocarea serioasă de satisfacere a cerințelor viitorului. Globalizarea crescândă a comerțului şi interdependența crescândă a țărilor în domenii cum ar fi poluarea mediului, sănătate şi legislație, ilustrează necesitatea unor date analitice care să fie comparabile internațional.

Progrese substanțiale s-au făcut deja prin organizații desemnate să faciliteze colaborarea în probleme de măsurare. Structuri suport cum ar fi institute naționale, organisme profesionale şi ştiințifice şi organizații internaționale au existat de 150 de ani şi viteza dezvoltării creşte rapid. De exemplu, EURACHEM a fost stabilit în 1989 pentru a furniza un centru pentru îmbunătățiri ale calității analitice în cadrul Uniunii Europene şi a țărilor EFTA (European Free Trade Area).

Dezvoltări similare au loc şi în alte părți ale lumii şi organizații precum Biroul Internațional de Greutăți şi Măsuri (BIPM), Uniunea Internațională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), Asociația Oficială a Chimiştilor Analişti (AOAC) şi Conferința Internațională de Acreditare a Laboratoarelor (ILAC) îşi extind, de asemenea, activitatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

EURACHEM-Organizaţia pentru promovarea asigurării calităţii în Chimia Analitică şi pentru acreditarea laboratoarelor în Europa [38].

În anul 1985 Consiliul Comunităţii Europene (CCE) a recunsocut că diferenţele între sistemele naţionale de acreditarea constituie un obstacol pentru schimburile realizate pe piaţa internă. Consiliul a decis la acea vreme lansarea unui concept nou pentru armonizare şi standardizare, care urmăreşte să faciliteze recunoaşterea mutuală a testării şi certificării. "Conceptul global" care derivă din acestea şi care îmbrăţişează ambele domenii, reglementat statutar şi cel al economiei libere de piaţă, este preocupat de promovarea încrederii mutuale complete în competenţă şi calitate.

Odată cu înfiinţarea *Sistemului de Management al Calităţii (QMS)* este sprijinită încrederea în rezultatele analitice, lucru întâlnit în fabricile producătoare de bunuri. Un QMS înseamnă toate structurile, responsabilităţile, procedurile, procesele şi metodele necesare pentru asigurarea calităţii produselor sau serviciilor în acord cu un scop necesar sau specific. Aceste măsuri sunt bine stabilite individual în *manualul calităţii (QM)*. Un QMS ca sistem şi un QM ca document pot fi certificate în acord cu standardele ISO 9000 sau cu normele europene EN 29000. În chimia analitică, proba eficienţei asigurării calităţii este rezultatul procesului de acreditare suferit de un anumit laborator. Criteriile generale de funcţionare a laboratoarelor de testare, pentru inspectarea lor, precum şi pentru organizarea organismelor de acreditare sunt reglementate prin standarde internaţionale.

Scopul politicii de acreditare este de a promova încrederea în procedura de testare şi în rezultatele analitice, de a crea încredere mutuală în rezultate şi de a pune în evidenţă costul ridicat al retestărilor. Întrebarea care rămâne este "cum vor reuşi autorităţile şi celelalte instituţii să câştige încrederea companiilor interesate în ceea ce priveşte eficienţa activităţii sistemului, doar prin existenţă standardului." Pentru a găsi o soluţie la această problemă, în 1988 s-au instituit analişti din câteva ţări europene. Curând după aceea, acestui grup i s-a alăturat delegaţia din laboratoarele analitice, din birouri, autorităţi din universităţi şi industrie, din toate ţările membre ale EC şi EFTA şi au format un comitet numit EURACHEM (Cooperarea pentru Chimie Analitică în Europa). EURACHEM s-a constituit prin semnarea unui memorandum de înţelegere în anul 1990, acesta având următoarele obiective:

-EURACHEM a fost creat pentru a spori încrederea în rezultatele obţinute în laboratoarele analitice;

-EURACHEM presupune o reţea de colaborare între laboratoarele europene şi alte organizaţii cheie;

-EURACHEM funcţionează ca un forum în care se discută probleme comune, se formulează politica şi problemele de natură organizatorică şi tehnică şi prevede cadrul în care orice laborator european poate să-şi decidă priorităţile şi să compare rezultatele.

EURACHEM conlucrează cu organizaţiile naţionale şi internaţionale şi construieşte pe baza legăturilor puternice neoficiale şi regionale care există între chimiştii analişti. O prioritate va fi aceea de a evita suprapunerile cu iniţiativele deja existente şi cu domeniile de responsabilitate.

-EURACHEM are scopul de a promova:

- conştientizarea problemelor calităţii analitice;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- managementul calităţii analitice bazat pe normele europene EN 45000, Ghidul ISO 25 şi normele GLP;
- măsurarea încrederii prin intermediul materialelor de referinţă;
- performanţa testării, incluzând instituţiile de înţelegere internaţională pe schema de operare.

Întâlnirile de afaceri ale EURACHEM sunt suplimentate prin seminarii şi workshop-uri. Comunicarea între comunităţile analitice este întâlnită prin publicarea noutăţilor în literatura de specialitate.

Comitetul EURACHEM este alcătuit din doi delegaţi din fiecare stat membru al UE, EFTA şi Asociaţia Centrelor de Cercetare. Statele care nu sunt membre ale UE pot căpăta la cerere statutul de membru asociat. În figura 2.1. este ilustrată schematic structura internă a EURACHEM. În majoritatea statelor membre există deja sau sunt pe cale de a se înfiinţa organisme naţionale ale acestei organizaţii.

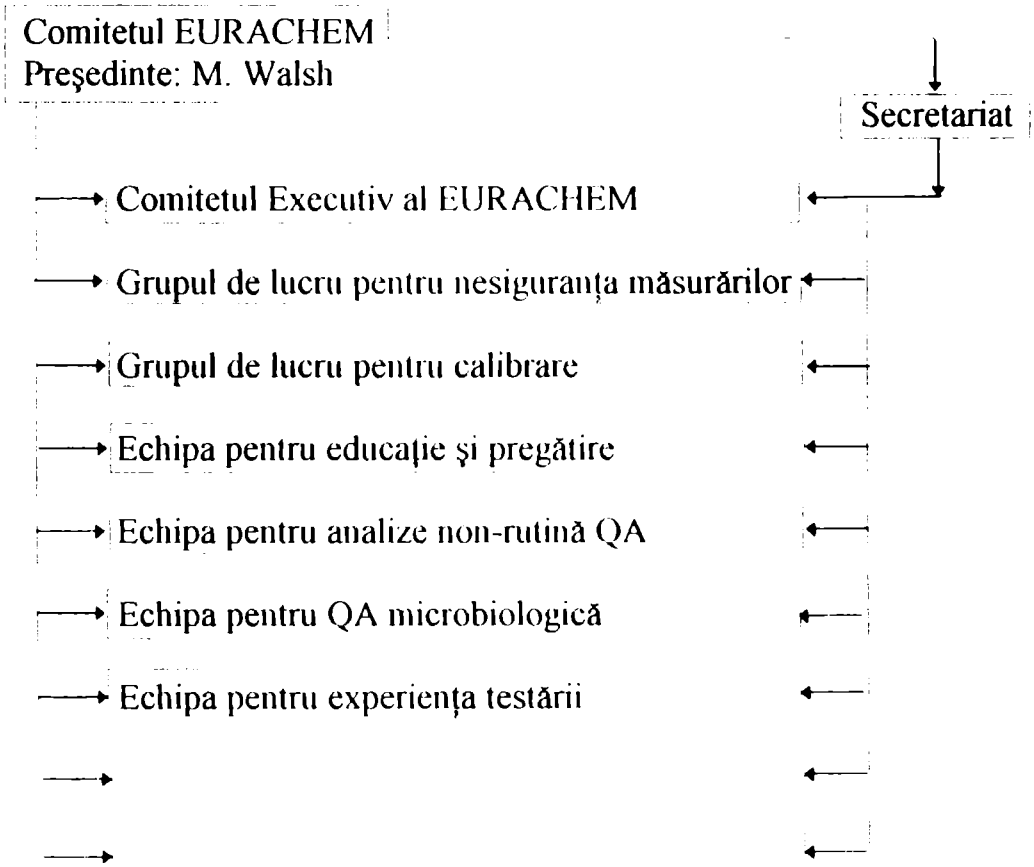


Figura 2.1. - Structura organizatorică internă a EURACHEM

Pornind de la obiectivele enumerate mai sus EURACHEM îşi defineşte şi obligaţiile, clasificându-le pe diferite grupuri de lucru, ca de exemplu: interpretarea şi dezvoltarea ulterioară a seriei de standarde EN 45000, dezbaterea tuturor întrebărilor şi problemelor legate de asigurarea calităţii în chimia analitică precum şi consolidarea principiilor teoretice. În acest context, EURACHEM organizează workshop-uri internaţionale care servesc la stabilirea know-how, la identificarea problemelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

controversate şi a celor nerezolvate încă şi la elaborarea de soluţii şi proceduri. Rezultatele acestor workshop-uri sunt reunite în documente ale grupurilor de lucru şi distribuite prin comitetele naţionale pentru practica chimistului analist în laboratoarele din toată Europa.

Workshop-urile s-au concentrat pe:

-asigurarea calităţii în laboratoarele analitice;

-comparabilitatea şi identificarea în măsurările chimice;

-nesiguranţa măsurărilor;

-experienţa testării.

Elementele asigurării calităţii, validarea metodelor de referinţă, metodologia calibrarea şi aplicarea lor practică se află în mână experţilor din grupurile de lucru.

Un aspect important al activităţii EURACHEM este acela de a introduce cunoştiinţe despre asigurarea calităţii în chimia analitică, în învăţământ şi în alte forme de pregătire. Se preconizează ca în câţiva ani nici un chimist analist nu va părăsi universitatea fără să aibă cunoştiinţe de bază despre asigurarea calităţii. Organizarea de cursuri naţionale de pregătire şi seminariile sunt o primă obligaţie a comitetelor naţionale EURACHEM, de a promova şi conştientiza calitatea în chimia analitică.

În conformitate cu aceste responsabilităţi, EURACHEM este împărţit într-o serie de grupuri şi echipe de lucru care există permanent sau temporar, până când şi-au îndeplinit sarcina. Odată pe an toţi delegaţii se întâlnesc pentru întrunirea Comitetului, unde sunt luate deciziile importante. Comitetul Executiv organizează aceste întâlniri şi controlează activitatea comitetelor

Interesul deosebit pentru asigurarea calităţii în toate domeniile industriei şi comerţului a condus la crearea unei diversităţi de comitete noi, implicate direct sau indirect în acreditare şi certificare. Chiar şi experţii în acest domeniu au dificultăţi în a identifica aspectele care se ascund, mai mult sau mai puţin în spatele unor acronime. Majoritatea acestor organizaţii au fost înfiinţate între 1987-1993.

Cooperarea dintre serviciile de calibrare (WECC) şi de acreditare (ILAC) a laboratoarelor a menţinut colaborarea internaţională şi naţională permanet, în ceea ce priveşte schimbul de experienţă, încă din anii '70. EURACHEM menţine contacte strânse cu aceste organizaţii, în general, prin delegarea de membrii ai Comitetului Executiv, cu intenţia de a evita munca duplicat sau să lucreze în cooperare la proiecte asemănătoare. Aceasta este particularitatea colaborării intense cu EUROLAB, care a fost instituţionalizat printr-un memorandum de înţelegere. EUROLAB urmăreşte aceleaşi obiective pentru toate sectoarele comerţului şi industriei, aşa cum EURACHEM acţionează în domeniul chimiei. În 1994, o măsură binevenită pentru reducerea numărului mare de organizaţii a fost fuziunea WELAC cu WELL în EAL.

Un succes al asigurării calităţii este semnificaţia internaţională a compatibilităţii rezultatelor analitice care a fost recunsocută fără echivoc în contextul implementării Pieţei Comune a Uniunii Europene. Este absolut necesară cooperarea dintre comitetele europene şi organizaţiile corespondente din America şi Asia din domeniul economic, motiv pentru care EURACHEM sprijină cooperarea mondială şi, îşi foloseşte influenţa sa în mod activ la înfiinţarea şi dezvoltarea CITAC

CITAC-(Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry)-Cooperarea Internaţională pentru Trasabilitatea în Chimia Analitica, a fost fondată în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1993 ca un sistem internaţional al măsurărilor chimice, ca rezultat a două workshop-uri, Pittcon `93 şi Pittcon `94 de la Chicago [39].

CITAC urmăreşte să îmbunătăţească comparabilitatea măsurărilor chimice efectuate în laboratoarele din diferite ţări ale lumii. Ea încearcă să realizeze acest obiectiv prin promovarea unor concepte cheie ale calităţii ca:

-trasabilitatea datelor, materialelor de referinţă recunsocute internaţional, metodelor de referinţă şi, unde este posibil, a unităţilor de măsură SI;

-armonizarea practicii de asigurare a calităţii.

Un obiectiv de viitor important al CITAC este să îmbunătăţească cooperarea între organizaţiile existente (BIPM, IUPAC, IPLAC, AOAC, EURACHEM, CCQM, etc.) cu interes în rezultatele asigurării calităţii cu privire la îmbunătăţirea comunicării, identificarea golurilor şi minimalizarea eforturilor duble.

2.5.2. Progrese în activitatea de standardizare a metodelor analitice şi studiile de colaborare interlaboratoare

După al doilea război mondial, în special cu salturi făcute înainte aproape peste tot, au apărut cerinţe noi şi în domeniul activităţii de standardizare a metodelor analitice. Noile tehnologii, comerţul mondial, cât şi interesul crescând în aspectele privind sănătatea şi mediul ambiant, au creat cerinţe analitice complet noi cu privire la sensibilitatea, limita de detecţie şi specificitatea metodeor. Noile tendinţe relevă un interes crescând în analiza de urme şi în analiza simultană a multicomponenţilor, lucru care înseamnă tehnici mai complexe şi adesea automatizate.

Începând cu lumea academică, se poate scoate în evidenţă fără ezitare că activitatea de standardizare şi studiile interlaboratoare referitoare la metodele analitice, nu au inspirat multă încredere comunităţii academice nici în trecut şi nici în prezent. Această concluzie poate fi atinsă din acoperirea realizată prin organizaţii cu activitate în acest domeniu, prezentată în secţiunea precedentă. Există şi o poveste bine cunoscută despre un profesor care pe durata unei pauze de cafea le-a povestit studenţilor săi că "italienii fac muncă de cercetare excelentă; ei tocmai au publicat un set de constante ale unor complecşi care sunt exact aceleaşi cu ale noastre". Anecdota aceasta reflectă destul de clar modul de gândire al multor cercetători universitari. Deşi metodele analitice inventate, dezvoltate şi publicate de chimişti sunt intenţionate să fie utilizate de alţii sau de alte laboratoare, motivaţia de bază în lupta academică este desigur singura "marfă" pe care o poate vinde un cercetător universitar. Este deci de înţeles că, în particular, în cercurile academice ,se pare ,pluteşte un scepticism considerabil referitor la importanţa şi necesitatea standardizării metodelor descoperite şi a studiilor interlaboratoare asociate cu ele. Nu este timp de pierdut pentru a cerceta "materialul vechi"; cercetătorul trebuie să se afle la limita de noi orizonturi. Pe de altă parte este indiscutabil că fiecare cercetător este entuziast să aibă metoda sa publicată sau rezultatele evaluate şi trecute în revistă-cercetarea universitară este deschisă. Asta le dă mai multă publicitate şi valoarea lor ştiinţifică va creşte desigur.

Oricum standardizarea unei metode analitice este în afara interesului academic normal. De exemplu, din punct de vedere organizatoric standardizarea necesită un comitet sau un organism special care este responsabil de stabilirea standardului iar, în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimb, studiile colaborative nu pot fi efectuate fără o organizație mare, împreună cu relevantul "comitet de precizie". Foarte puține laboratoare universitare au deja personal disponibil pentru astfel de eforturi, în cele din urmă, nu normale. Privită din alt punct de vedere, inventarea de noi metode analitice este "chimia analitică pură", care astăzi este, şi ar trebui să fie sarcina universităților (sau a unor laboratoare de cercetare "pură"). Standardizarea şi studiile interlaboratoare necesare aparțin domeniului "chimiei analitice aplicate" şi acest domeniu este plasat predominant în sfera de interes a "lumii utilizatorilor metodelor analitice". Deci se poate concluziona că noile tendințe în chimia analitică nu au trezit suficient interes cercurilor academice pentru a le stimula să efectueze standardizare sau studii interlaboratoare, iar trezirea nu va avea loc nici în viitorul apropiat. Prin aceasta noi nu facem aluzie că metodele analitice utilizate în cercetare nu sunt de aceeaşi încredere ca în cazul analizelor industriale, de exemplu. Oricum, există responsabilitatea cercetătorului individual de a dobândi credibilitate, în timp ce standardizarea şi studiile interlaboratoare produc credibilitatea calitativă, care cântăreşte mai mult, cel puțin când comitetul internațional este la îndemână.

Invocând statistica, se poate arăta, de exemplu, că intervalul de încredere al unui laborator sau al unui cercetător este de trei ori mai mare decât cel obținut de un colectiv de zece laboratoare. Mai mult, zece laboratoare constituie o probă mult mai reprezentativă de laboratoare sau cercetători decât un singur cercetător sau un laborator. Totuşi, nu trebuie să uităm că cercetătorii utilizează bucuros metode analitice standardizate dacă acestea le satisfac cerințele.

Revenind la utilizarea metodelor analitice, se poate spune că o metodă pentru a fi implementată ca standard într-un mediu economic sau legislativ, trebuie să fie "mai convingătoare", referitor la încrederea şi caracteristicile ei de performanță tipice ce trebuiesc verificate şi stabilite "mai drastic" decât este normal în universități. Această informație poate fi dobândită doar prin teste şi studii colaborative.

Deşi activitatea în acest domeniu a fost destul de extensivă în trecut, după cum am văzut, uniformitatea procedeului de a creea organizații naționale şi internaționale nu a atins nivelul dorit, dacă noile probleme trebuiesc întâlnite. În prezent există divergențe şi, adesea, dubii neintenționate, şi încă prea puțină coordonare sistematică între diferite organisme organizatorice. Mai mult, se pare că nu sunt mijloace simple prin care oamenii care au nevoie de metode noi să poată decide dacă căile deja existente le satisfac cerințele. Adaptarea unui procedeu armonizat pentru definițiile acestor parametrii descriptivi de bază pentru metode analitice încă aşteaptă realizarea sa. Astfel, trebuie efectuate numeroase etape, în particular, din perspectiva cerințelor impuse de dezvoltarea generală.

Unul dintre factorii recenți ce afectează toată munca de cercetare -pură şi aplicată- este noțiunea de gândire cost-beneficiu, care se introduce nu numai în industrie şi guvern dar, de asemenea, şi în sferele academice. Acesta a avut un impact notabil asupra planificării şi performanței analizelor chimice la scară industrială şi, de asemenea, în domeniul clinic.

Dacă se iau în considerație multele aspecte care trebuie avute în vedere la planificarea şi performanța unei analize chimice, chiar şi pentru un singur studiu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interlaboratoare, concluzia este evidentă că devine un proiect costisitor. În primul rând, un personal înalt calificat este fundaţia pe care se bazează obţinerea unui laborator chimic. S-a estimat că în ţările Europei de Vest, costul menţinerii unui cercetător de laborator împreună cu doi tehnicieni însoţitori este în medie 100.000$/an. Cheltuielile unui laborator conţinând costurile unor articole ca măsurarea probelor, selectarea (şi în cel mai rău caz, dezvoltarea) metodei de analiză, calibrarea instrumentelor, efectuarea analizei spre lucrarea şi stocarea rezultatelor sporesc considerabil sumele, în special când rezultatele trebuiesc ca în majoritatea cazurilor să prezinte un grad înalt de încredere. Evaluarea unei metode chimice pentru a fi aplicabilă la articole de interes, împreună cu modificarea şi optimizarea necesară, durează un an sau doi. Cheltuielile de capital implicate în punerea la punct a unui laborator chimic modern sunt astăzi foarte mari. Noile cerinţe de siguranţă, împreună cu tratamentul eficient al rezidiilor, dar peste toate, instrumentele moderne computerizate, semi sau total automatizate şi cu imensa versatilitate (care adesea pot fi utilizate total), necesitând ecranare electromagnetică specială, spaţii anti-vibraţie, cu aer condiţionat şi rezistenţă la explozii, etc. fac planificarea şi constituirea unui laborator extrem de complicată şi deci costisitoare. Circumstanţele din diferite ţări variază considerabil, ceea ce face imposibilă citarea vreunei figuri exacte şi înţelese, dar, de exemplu, în unele ţări scandinave, crearea unui laborator costă peste 3000-4000 $ pe metrul pătrat de arie de duşumea. Mai mult, ca rezultat al progresului în instrumentaţie, timpul mediu de viaţă de utilizare a unui instrument este astăzi probabil în jur de 5-10 ani.

Este de la sine înţeles că managementul financiar al companiilor industriale, farmaceutice, clinice şi de cercetare a cerut în ultimii ani o atitudine mai economică în punerea la punct a laboratoarelor analitice. Un start bun în direcţia corectă este evident pentru a maximaliza beneficiul celei mai bune metodologii analitce şi pentru a evita duplicări inutile sau dezvoltări repetate a metodelor noi pentru acelaşi lucru. O administraţie eficientă a unui laborator nu mai poate tolera practica oricărui laborator, acesta dezvoltându-şi metodele de analiză proprii, mai noi, mai exacte, mai precise şi mai sensibile, dar diferite şi "noi", când există deja metode satisfăcătoare, aşa cum s-a demonstrat prin studii colaborative.

Clar este faptul că punctul economic avantajos imediat este în direcţia intensificării modului cooperativ, dar există şi alte motive de a face astfel. Starea afacerilor este astfel ca interacţia între laboratoare, din motive economice, comerciale şi de reglementare, este constant crescătoare şi, în special, la un nivel internaţional în prezent. Este necesar de ştiut că reducerea poate fi făcută pentru variabilitate în alte laboratoare. Trebuie făcut un efort pentru a evita atitudinea că valorile din "laboratorul nostru" sunt constante şi că cele care variază sunt rezultate din alte laboratoare. Datele de încredere includ, de obicei, variabilitatea dintr-un laborator şi dintre laboratoare, influenţa şi la nivel de urme, limita de determinare şi specificaţie. Mai mult, conducerea studiilor interlaboratoare relevă diferenţe potenţiale în interpretarea anumitor tendinţe, efectele instrumentelor şi reactivilor din diferite surse şi adesea interferenţe din mediu care ar fi greu de descoperit astfel.

Pentru a scoate în evidenţă cele discutate anterior, există şi au existat mereu motive ştiinţifice, practice şi economice (un exemplu ilustrativ îl constituie Piaţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Comună), iar un val de entuziasm către standardizarea metodelor s-a manifestat într-o activitate crescândă în multe organizaţii internaţionale, printre care programul FAO/WHO (Codex Alimentaris), ISO şi IUPAC.

La o întâlnire ţinută iniţial la Londra în anul 1978 pentru a discuta necesitatea armonizării studiilor colaborative, participanţii au ajuns la concluzia unanimă că dezvoltările în continuare ale disciplinei trebuie continuate sub auspiciile IUPAC. Apoi, în anul 1981, simpozionul internaţional referitor la Armonizarea Studiilor Analitice Colaborative a fost ţinut la Helsinki. El a fost organizat împreună de către Diviziile de Chimie Aplicativă, Chimie Analitică şi Chimie Clinică ale IUPAC. Pentru prima dată simpozionul a adunat, pe o bază internaţională, principalele organizaţii referitoare la cele anterioare care sponsorizează studii interlaboratoare în scopul validării şi publicării de metode de analiză pentru utilizare practică în multe domenii. Fără ezitare, acesta poate fi considerat ca marcând un punct de întorsătură în armonizarea studiilor colaborative.

Activitatea a continuat şi în anul 1984 când un al doilea simpozion internaţional a fost ţinut la Washington, sponsorizat de Diviziile IUPAC sus menţionate şi AOAC. Acest simpozion a fost dedicat dr. Harold Egan, iniţiatorul programului, care a murit cu câteva luni înaintea celui de-al doilea simpozion.

Discuţiile purtate la primul simpozion au fost centrate pe o comparaţie a filozofiilor diferitelor organizaţii care efectuează activitate concretă în acest domeniu şi au evidenţiat necesitatea unor criterii pentru acceptarea sau validarea metodelor. Al doilea simpozion s-a concentrat asupra planului pentru validarea performanţelor metodelor analitice, comparând unele "protocoale" existente sau seturi de direcţii mandatoare pentru a fi urmate fără excepţie. La următoarea întâlnire formală care a avut loc în 1987 sub auspiciile IUPAC, eforturile de armonizare au fost continuate cu scopul obţinerii unor protocoale cu adevărat de armonizare.

Pe parcursul discuţiilor la al doilea simpozion amintit mai sus, dr. D. M. Parkany din secretariatul central al ISO a prezentat o lucrare lămuritoare în care a demonstrat, printre alte lucruri, interesele consecutive grupate ale diferitelor organizaţii active în studii colaborative. Ideea s-a bazat pe "ierarhia metodologiei analitice", care original a fost prezentată de către dr. John K. Taylor de la Biroul Naţional de Standarde al SUA. Se poate considera că ierarhia este de la general la specific. În "vârful" ierarhiei metodologiei analitice este "tehnica" definită ca un principiu ştiinţific util pentru furnizarea de informaţii compoziţionale. La acest nivel IUPAC joacă un rol conducător în dezvoltarea acestor principii şi în cercetarea fundamentală. De asemenea, aceasta formează punctul de plecare de interes al IUPAC în domeniu.

Următorul nivel de ierarhie în metodologia analitică este "metoda", care este o adaptare distinctă a tehnicii pentru un anumit scop de măsurare. Desigur, IUPAC este interesat de multe metode şi în adaptarea specifică a tehnicilor. Interesul AOAC şi al organismelor naţionale de standardizare este stârnit datorită selecţionării de metode considerate.

Apoi urmează nivelul "procedeu", la care devin necesare direcţiile scrise pentru o metodă. Acesta este, de asemenea, nivelul la care standardizarea experimentelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este făcută pentru a valida metoda selectată. Evident, interesul IUPAC aici este, în general, mai mic, în timp ce corpurile naţionale de standardizare şi AOAC devin foarte active şi ISO începe să joace un "rol minor". Trebuie adăugat că "metodele standard" dezvoltate de ASTM şi AOAC sunt în realitate, procedee standardizate.

Când, în final, am ajuns la nivelul "protocol", adică setul de direcţii definitive care trebuie urmate fără variaţie, dacă rezultatele analitice sunt pentru a fi acceptate pentru un anumit scop, atunci am ajuns la domeniul organismelor oficiale (reglementatoare), care în majoritate sunt naţionale.

Acesta este şi domeniul ISO. Astfel, ISO este interesat, în principal, în adaptarea metodelor deja standardizate ca metode internaţionale şi în organizarea experimentelor de precizie pentru ele.

Dacă ierarhia poate fi considerată acceptabilă şi interesele grupate ca reprezentând situaţia adevărată, această schemă aruncă o lumină suplimentară asupra conduitei şi atitudinii generale atât a ISO cât şi a IUPAC în acest domeniu de activitate şi poate fi atribuită în parte, naturii mai mult sau mai puţin "ne-academice" şi standardizării care, corespunzător, s-a bucurat de puţină apreciere la cercetătorii universitari până recent, dar acesta nu poate fi motivul principal. Există şi alte aspecte de luat în considerare în apărarea modului de acţiune al IUPAC, care joacă un rol destul de central în cercul comunităţii ştiinţifice, adică în domeniul academic. Cauza cea mai probabilă, amintită anterior, este aspiraţia cercetătorilor academici de a găsi căi creatoare şi inovatoare în "ţara nimănui" care este ţara ştiinţei, decât de a fi perfecţionistul pedant. Oricum, este demn de amintit că, de asemenea, s-a spus că metodele standard pot fi considerate ca unele dintre cele mai importante produse finale ale educaţiei şi cercetării chimice. Mai mult, este de dorit ca disciplina standardizare să atingă un statut academic în viitorul nu prea îndepărtat. Din acest punct de vedere este de sperat că interesul IUPAC în organizarea şi armonizarea studiilor interlaboratoare să continue să crească, întrucât fără experţi academici scopul de a apropia ştiinţa de comerţul internaţional, în general, va fi greu de atins.

Activitatea ISO în domeniul armonizării studiilor colaborative îşi are originile destul de recent. Nu este uşor de stabilit motivele acestei întârzieri. Nu este un secret faptul că cooperarea internaţională este inerent dificilă şi deci consumatoare de timp, după cum a fost deja experimentat în activitatea obişnuită de standardizare pentru menţinerea standardelor la zi. Se poate găsi că obstacolele sunt mai curând în legătură cu complicaţiile din domeniul comerţului internaţional decât cu vreo dificultate ştiinţifică. Cu toate acestea, poate fi întrezărit un viitor luminos în acest domeniu vital de interacţie internaţională mutual benefică.

Există şi o altă posibilitate de a explica întârzierea prin aceea că se presupune că avem din nou o "groapă" peste care nu poate fi făcută o punte până nu s-au "maturizat" anumite condiţii esenţiale. Ce sunt acestea, rămâne de văzut. Probabil vom înţelege ceva mai bine problemele, după ce vom penetra mai adânc metodele de standardizare în studiile colaborative.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.5.3. Protecţia mediului şi chimia analitică

Să ne imaginăm că un magazin mare s-ar putea amenaja şi aranja cu produse industriale realizate într-o fabrică în scopul protecţiei fiinţei umane. La celălalt capăt al fabricii există un flux diferit de "produse" sau rezidii care au fost considerate inutile, dar mai ales fără valoare. În plus, aceste fluxuri - tristeţile oraşului - de reziduu au fost considerate timp îndelungat ca nevătămătoare, astfel încât nu s-a făcut nimic pentru a le controla. Cantităţile şi concentraţiile materialelor reziduale au crescut tot mai mult şi în multe locuri experimentăm un fenomen ce ar putea fi denumit "difuzia inversă a mizeriei". Nu există nici o scăpare, întrucât aceste "produse"sunt împrăştiate peste tot.

Următoarele rânduri vor fi dedicate celeilate părţi importante a producţiei industriale, dar acesta este un domeniu relativ nou în implementarea analizei chimice.

Se spune că un "inginer nestăpânit este cel mai periculos individ al timpurilor noastre şi că el ar trebui să aibă mereu un ecologist ca preot personal pentru a-i aminti de normalitate". Pentru a fi de partea sigură, este prudent să se ataşeze grupului şi un chimist analist!

Nu trebuie să fi profet pentru a fi capabil să prevezi că materiile brute necesare producerii hranei, îmbrăcămintei şi adăposturilor, cât şi a multor lucruri utile pentru a face viaţa confortabilă vor dispărea toate într-o zi, dacă nu se iau măsuri cu adevărat drastice. În anii `70, în raportul său intitulat "Limitele creşterii", Clubul de la Roma prevedea o catastrofă pentru lumea industrială. Oricum, pe un tehnolog al păcii supramărite se pare că îl interesează căi mult mai eficiente pentru exploatarea naturii, împingând astfel mult mai departe termenul limită.

Omul a fost interesat, până recent, doar de beneficiul cuceririi naturii. O consecinţă a acestui mod de viaţă fără griji a fost creşterea enormă a populaţiei lumii, în paralel cu creşterea exponenţială a producţiei unei cantităţi vaste de lucruri utile împreună cu munţi crescânzi de rezidii. Chiar şi un copil poate observa că există limite ale numărului de fiinţe umane şi animale care pot exista pe suprafaţa acestei planete, deşi creşterile nu par să îngrijoreze. Oricum, cu mult înainte de a-i îngrijora această limită, cei care trăiesc atunci vor fi în siguranţă, pregătiţi pentru unele surprize foarte neplăcute. Când golirea resurselor naturale atinge valori critice, balanţa ecologică va fi disponibilă într-o asemenea măsură încât chiar şi sursele naturale reîncărcabile vor înceta să existe. Oricum, aici mai este un alt factor ce trebuie luat în considerare. Care sunt consecinţele concentraţiei crescânde de rezidii în mediu, rezultate din procese industriale sau din alte procese? Pentru a ajuta să se răspundă la această întrebare noi am propus să se adauge un analist grupului, din punct de vedere al apărării, căruia se pare că îi sunt necesari ingineri şi tehnologi.

Care este starea mediului şi care este rolul chimiei analitice în acest sens?

a) Starea mediului. Revoluţia industrială a adus la iveală multe binecuvântări, dar, în acelaşi timp, dă naştere, pe ascuns, la munţi, râuri şi nori de otrăvuri, care acum ameninţă generaţia prezentă şi viitoare. Procese ireversibile au loc în atmosferă, în sol şi în apă afectând flora şi fauna; dacă acestea continuă nestânjenite câteva secole, ele pot duce eventual la anihilarea vieţii biologice de pe suprafaţa pământului Unele exemple sunt: efectul de seră este o realitate care înseamnă că gheţarii încep să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se topească, dispariţia în masă a unor plante şi animale, otrăvirea solului cu fertilizanţi, pesticide, rezidii chimice şi multe alte substanţe dizolvate în ape subterane. Transportul la distanţă mare a poluanţilor aerului este bine documentat şi acidularea râurilor, precipitaţiilor şi lacurilor a fost observată cu mulţi ani în urmă, cel puţin în Europa. Pădurile s-au ofilit în multe părţi ale lumii. Lista este virtual fără sfârşit.

Motivul acestei calamităţi este, de fapt, neînţelegerea enormă a comportării naturii. Până destul de recent s-a crezut, în general, că natura poate înghiţi toate rezidiile produse de om şi apoi ca un uriaş spectrometru de masă, să arunce înapoi elemente într-o ordine adecvată pentru a fi utilizate din nou. Acum ştim că situaţia nu este aşa de simplă. În biosferă există o balanţă foarte delicată. Balanţa este adesea dezechilibrată mai curând datorită concentraţiilor prea mari de emisii şi de alt gen de naturi inerent otrăvitoare.

După o lungă perioadă de gândire, ţările industriale au atins un consens asupra faptului că ecosistemul nostru este în pericol. Opinia publică a fost alertată de grupuri de presiune politică "verzi", ce au catalizat cel puţin industria chimică de a se recunoaşte vinovată, dar sunt mult mai multe de dezaprobat. Cu toate acestea, industria chimică nu poate fi oprită peste noapte şi nici arderea de cărbune sau ulei sau depozitarea de rezidii. Deşi "spectacolul trebuie să continue", nu există speranţă într-un viitor mai bun, mai agreabil sau, cel puţin, mai puţin periculos. Au fost făcute multe pentru înlăturarea poluării, mai ales în ultimii ani, în urma unor catastrofe serioase care au speriat lumea publică din întreaga lume. Din nefericire, memoria oamenilor este prea scurtă.

b) Rolul chimiei analitice şi al chimiştilor analişti

Se pune întrebarea: ce poate face chimia analitică pentru a ne salva de dezastrul ivit? Chimia analitică joacă un rol fundamental în chimia mediului, în studiul surselor de poluare, ale transportului, transformării, interacţiei şi distrugerii lor. Evident, mai putem şi trebuie să ne multiplicăm eforturile în urmărirea mediului pentru a monitoriza cu perseverenţă gradul de îmbolnăvire al planetei. În această activitate avem nevoie de cercetare extensivă pentru dezvoltarea unor metode de analiză noi şi sofisticate, a standardizării mondiale, a programelor de colaborare şi organizare. Problemele sunt aşa de serioase şi de atotcuprinzătoare încât anumite etape organizaţionale par indispensabile. Ceea ce este cu adevărat necesar este un fel de "Asociaţie Mondială a Chimiştilor Analişti Oficiali ai Mediului". Probabil acest lucru poate fi realizat prin extinderea scopului IUPAC, a cărui înfiinţare a fost propusă mai sus. De asemenea, o organizaţie internaţională nouă, complet independentă evidenţiind natura interdisciplinară a chimiei analitice poate fi o soluţie.

Interesant este faptul că o caracteristică ciudată legată de chimia mediului a reieşit la iveală referitor la limitele de detecţie şi la efectele toxice ale poluanţilor. Mulţi poluanţi (de exemplu, substanţe cancerigene, mercurul în apa potabilă, dioxidul de sulf, dioxina etc.) sunt prezenţi, de obicei, la concentraţii foarte mici în mediu. Determinarea acestor cantităţi în stare de urme a fost o provocare pentru analist. În ultimii 20 de ani s-a făcut un progres imens în selectivitatea şi sensibilitatea analizei organice, în particular. De exemplu, poate fi citat cazul dioxinei. În anul 1964, prima metodă gaz-cromatografică pentru dioxină, care a fost calibrată cu izomerul 2,3,7,8 al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tetraclordibenzodioxinei (TCDD) a avut o limită de detecție de 1 ppm. Oricum, aceasta nu era izomer-specifică și de aceea nu putea distinge cele 22 posibile tetraclordioxine. Două decenii mai târziu, procedeul oficial al Agenției de Protecție a Mediului (EPA) a SUA, pentru izomerul 2,3,7,8 al TCDD în soluții a făcut posibilă determinarea concentrațiilor de 1 ppb pentru izomerul specific. Pentru a face aceasta, limita de detecție a substituirii mai simple a fost de ordinul 1ppt.

Îmbunătățirea limitei de detecție, deci, a apărut când a crescut cerința reală pentru o metodă caracterizată de o sensibilitate și selectivitate înaltă, cum este cazul dioxinei.

Un alt aspect care trebuie scos în evidență aici este acela de a se fi notat că profesia legală, cel puțin în unele țări, a fost înclinată spre a lua aspectul că deoarece majoritatea poluanților nu au efecte benefice-cel puțin încă nu bine cunoscute-lucrul important este de a asigura absența lor la limita detecției de încredere. Concluzia interesantă care poate fi trasă de aici este că punctul de plecare pentru reglementarea mediului nu este toxicitatea poluantului ci limita de detecție a metodei analitice. Faptul de a fi pe partea sigură de protecție a populației și a mediului este admirabil. Oricum, aceasta pune chimistul analist într-o poziție dificilă, pentru că atunci când o metodă analitică este îmbunătățită, regulile se vor încorda și metoda trebuie să se îmbunătățească în continuare pentru a aplica noile reglementări. Nu este de mirare că au fost auzite afirmații de tipul "tirania chimistului analist pune întreaga industrie într-o poziție neplăcută." La fel de bine se poate spune că tiranii vin de la profesia legală, întrucât ei nu raportează efectele toxice într-un mod cantitativ la nivelul poluării.

Un fapt neplăcut este acela că, chiar azi, nu știm destule despre efectele toxice ale poluanților. Cel mai bine cunoscuți sunt în jur de 50 de astfel de compuși "demonici" (paraquat, fenoli clorurați, etc.) care distrug majoritatea organismelor biologice, dar unii dintre ei nu se mai utilizează. Atenție mai mare trebuie acordată unor poluanți mai blânzi, care pe parcurs se vor dovedi mult mai periculoși, cât și amestecurilor și chimicalelor "mai noi". De asemenea, trebuie să ne concentrăm atenția pe multe fenomene naturale, erupții vulcanice, eroziuni, dinamică atmosferică, radiație cosmică, radioactivitate naturală etc., toate contribuind la "nivelul de fond". Aceste fenomene au "operat" milioane de ani și omul și alte creaturi nu doar că au supraviețuit, dar au evoluat în forma prezentă într-un mediu care este departe de a fi "chimic pur". "Spațiul otrăvit" de om, suprapus peste nivelul de fond natural pot avea consecințe pe care nu ni le imaginăm. Tot ce putem spune este că "tirania", fie că vine de la analiști sau de la oficialități reglementatoare, este de înțeles și aproape nedorită.

Experiențe anterioare ne arată că deciziile emoționale se iau în absența factorilor științifici și, desigur, chiar dacă sunt la îndemână evidențe contradictorii. Cea mai bună apărare împotriva luării de decizii iraționale este educarea opiniei publice și a legiuitorilor pe baza principiilor științifice.

În particular, în domeniile puternic industrializate, situația este rea dar nu fără speranță. A fost dezvoltată și implementată o tehnologie nouă mai bună din punctul de vedere al protecției mediului. Atitudinea opiniei publice s-a schimbat de la indiferență la un devotament puternic pentru protecția mediului, care se manifestă însăși în dorința de a plăti pentru consecință.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În altă ordine de idei, este ştiut că mulţi oameni de ştiinţă considerau în trecut că planeta noastră a fost pe drumul "morţii entropiei", ecosistemul progresa către haosul perfect. Evident, în prezent acest lucru nu mai este adevărat întrucât suntem în posesia energiei nucleare (şi în curând a energiei de fuziune nucleară) şi, la fel de important, avem informaţia necesară care permite începutul scăderii entropiei sistemului. Evident că se pune întrebarea dacă vom fi capabili să "curăţăm" mediul şi "să trăim apoi fericiţi". Oricum, între timp chimia analitică are misiunea de a se împlini: să realizeze analize de încredere pentru ingredienţi străini din mediu, astfel încât pot fi făcuţi "fiţşi" în "direcţii bune".

Comitetul Societăţii Chimice Anonime (ACS) pentru îmbunătăţirea mediului şi subcomitetul pentru "Chimia Analitică a Mediului" sunt recomandate a fi utile chimiştilor analişti, în special chimiştilor analişti care îşi încep activitatea în proiecte de protecţia mediului.

2.6. Metode de standardizare

În mod tradiţional, aspectele importante ale activităţii industriale de standardizare se referă la:

* termeni şi concepte de utilizat (terminologie şi nomenclatură);
* dimensiuni;
* materiale;
* metode de testare;
* standarde de performanţă incluzând probleme de siguranţă, legislaţie, calitate şi activitatea de certificare şi acreditare a laboratoarelor.

2.6.1. Nomenclatură, terminologie, glosare,ghiduri şi standardizarea lor

Din punctul de vedere al nomenclaturii şi terminologiei se poate arăta că multe exemple ilustrează chiar şi astăzi că valoarea ştiinţifică a unei mari proporţii din activitatea de cercetare publicată în chimie şi deci în chimia analitică, este diminuată de lipsa unui cod sistematic, general acceptat pentru prezentarea rezultatelor. Editorii unor reviste tradiţionale mai importante au o politică strictă pentru formatul şi terminologia ce trebuiesc respectate şi aplicate de către autori şi o impun riguros. Această strategie a fost de mare ajutor oamenilor de ştiinţă şi ştiinţei în general. Situaţia referitoare la revistele naţionale şi unele de importanţă mai mică, care formează majoritatea, dacă socotim numărul de pagini, nu este la fel de bine organizată. Acestea, de obicei, nu au resurse umane pentru a mânui asemenea lucruri, şi astfel este mai multă împrăştiere în calitatea articolelor lor din punctul de vedere al terminologiei, printre altele. Rămâne la ingeniozitatea oricăruia să găsească regulile şi termenii acceptabili pentru a fi utilizaţi când îşi prezintă rezultatele ştiinţifice proprii sau altele. La nivel naţional confuzia este creată prea uşor prin utilizarea diferitelor cuvinte pentru a raporta acelaşi concept sau când un cuvânt sau o expresie au ajuns la o varietate de conotaţii în diferite conexiuni, de exemplu, în uzul diverselor industrii. Posibilităţile de înţelegere sunt aproape nelimitate când suntem faţă-n faţă cu problema traducerii în cooperări internaţionale. Traducerea termenilor dintr-o limbă în alta are - să spunem aşa, o tendinţă de a creea "entropie spirituală", astfel slăbind

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

legătura din lanţul mental al conceptelor de legătură. Acceptarea sinonimelor este o cauză a acestor probleme şi, din nefericire, alegerea întâmplătoare a termenilor este adânc înrădăcinată în ştiinţă. Există un pericol suplimentar în traducere deoarece mult prea des conduce la termeni aproximativi. De exemplu, în limba franceză termenul "precision" acoperă atât "acurateţea" (exactitude în limba franceză) şi "precizie" (reproductibilitate), "repetability" are doi echivalenţi francezi "repetabilité" şi "fidelité", în timp ce francezul "fidelité" are doi termeni englezi: "reproductibilitate"şi "precizie". Un alt exemplu este furnizat chiar de cuvântul "standard", care are multe înţelesuri aproximative; nu este surprinzător că utilizarea sa poate duce la neînţelegeri când este aplicat la substanţe sau soluţii (standard primar), măsurări (standardizare) şi metode (standard intern). Similar, termenul de "material de referinţă"sau "substanţă de referinţă" dă naştere la diferite interpretări.

În ultimii 5-6 ani EURACHEM Education and Training Working Group (E&TWG) a analizat această situaţie şi a dezvoltat o strategie care este destinată să rezolve dilema. Prima şi cea mai importantă etapă în acest concept este să dea un forum care să iniţieze şi să dea posibilitate discuţiilor internaţionale între experţii în domeniu. Catalizatorul pentru aceste discuţii va fi un aşa-zis dicţionar intitulat "glosar de termeni" care va fi publicat ca o serie în revista "Accreditation and Quality Assurance" (revistă pentru calitatea, comparabilitatea şi fiabilitatea în măsurarea chimică) [3-7]. Fiecare termen din acest glosar este prevăzut cu o definiţie (dată la un nivel internaţional înalt, dacă este posibil, la nivelul ISO), urmată de o descriere ştiinţifică a înţelesului definiţiei şi unul sau mai multe exemple explicative de utilizări practice. În plus, este dată şi traducerea termenului în alte limbi europene. Această structură va facilita traducerea glosarului în alte limbi şi erorile vor fi minimalizate dacă nu pot fi excluse. Traducerea va fi realizată de către membrii E&TWG care sunt experţi în domeniu şi vorbitori nativi ai limbii respective, şi în final va fi publicată într-o revsită naţională potrivită.

Feed-backul cerut atât la nivel naţional cât şi internaţional permite o dezvoltare dinamică a glosarului la cele mai înalte niveluri ştiinţifice şi lingvistice posibile. Acesta poate include, de asemenea, ştergerea cuvintelor existente şi creearea unora noi, dacă în ultimul caz înţelesul şi definiţia ştiinţifică nu are un echivalent lingvistic într-o limbă dată.

Să luăm ca exemplu termenul "traceability", care prin definiţie descrie o cale de a atinge calitatea (acurateţe, comparabilitate) în măsurările chimice. Echivalentul în limba germană va fi "Rückführbarkeit", dar termenul "Rückverfolgbarkeit" este utilizat ca în standardul DIN respectiv, al cărui înţeles lingvistic este "urmărirea căii înapoi". În consecinţă, termenul Rückverfolgbarkeit este o parte a asigurării calităţii şi nu a creerii calităţii. Din nefericire nu există un cuvânt în limba engleză echivalent pentru Rückverfolgbarkeit. Sunt două căi de rezolvare a acestei probleme: una este aceea de a creea un cuvânt nou în limba engleză şi o alta de a introduce cuvântul din limba germană, în limba engleză. În cele ce urmează vor fi prezentate câteva exemple de termeni, aşa cum sunt discutaţi în "Glossary of analytical terms", din revista "Accreditation and Quality Assurance"

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

REPETABILITY

Wiederholpräzision (Germania, Austria, Elveţia)
Répétabilité (Franţa, Belgia)
Repetibilidad (Spania)
Ε.παναληψιμδτητα (Grecia)
Ripetibilita (Italia)
Herhaalbarheid (Olanda)
Powtarzalnosc (Polonia)
Toistettavuus (Suedia, Finlanda)
Ismételhetőség (Ungaria)
Repetabilidade (Portugalia)
; Сходимость (Rusia)
Repetabilitate (România)

Definiţie Precizia sub condiţiile repetabilităţii[1].

Descriere Repetabilitatea este apropierea concordanţei dintre rezultatele măsurărilor independente ale aceluiaşi analit efectuate supunându-se tuturor următoarelor condiţii: aceeaşi metodă de măsurare, acelaşi observator, acelaşi instrument de măsură, aceeaşi localizare, aceleaşi condiţii de utilizare, repetare după o scurtă perioadă de timp[2].

Măsurări independente se fac pe subprobe distincte a unui material de testat. Dacă este posibil, ar trebui efectuate cel puţin 8 măsurări,

Repetabilitatea este o caracteristică a metodei nu a rezultatului.

Exemplu Măsurări succesive în condiţiile de mai sus dau opt rezultate individuale din care se calculează o deviaţie standard. Deviaţia standard înmulţită cu 2,8 dă repetabilitatea la un interval de încrederea de 95 %.

Se presupune că un analist utilizează o metodă pentru care repetabilitatea a fost stabilită la 2 μg/mL. Dacă, într-un caz real, acelaşi analist raportează rezultatele unei măsurări repetate după scurt timp ca fiind 50 şi 56 μg/mL, există o îndoială asupra validităţii acestor rezultate întrucât sunt nefavorabile deoarece diferă cu 6 μg/mL ca rezultat al variabilităţii aleatoare.

[1] ISO 3534-1 (1993)

[2] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

REPRODUCIBILITY

Vergleichspräzision (Germania, Austria, Elveţia)
Réproductibilité (Franţa, Belgia)
Reproducibilidad (Spania)
Αναπαραγωγιμοτητα (Grecia)
Riproducibilitá (Italia)
Reproduceerbarheid (Olanda)
Odwarzalnosc (Polonia)
Uusittavuus (Suedia, Finlanda)
reprodukálhatósag (Ungaria)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprodutibilidade (Portugalia)
Воспроизводимость (Rusia)
Reproductibilitate (România)

Definiţie Precizie în condiţii reproductibile[1].

Descriere Reproductibilitatea este apropierea concordanţei dintre rezultatele măsurărilor aceluiaşi analit în subprobe distincte ale aceluiaşi material de testat, când măsurările individuale sunt efectuate modificând condiţii cum ar fi: observatorul, instrumentul de măsură, localizarea, condiţiile de utilizare, timp, dar aplicând aceeaşi metodă[2].

Exemplu Într-o intercomparaţie de laborator, probele (de ex. ape de suprafaţă) sunt trimise unui număr de laboratoare pentru determinarea, de ex. a azotitului. Fiecare raportează rezultatele sale ca o singură valoare.

Deviaţia standard de la toate rezultatele individuale acceptate multiplicată cu 2,8 dă reproductibilitatea la un interval de încredere de 95 %.

Să presupunem că reproductibilitatea unei metode a fost determinată a fi x. Dacă într-un caz real, două dintre laboratoare raportează rezultate pentru subprobele aceleiaşi probe care diferă cu > x va fi pusă la îndoială calitatea performanţei.

Metodele care au o reproductibilitate mare pot să nu fie adecvate pentru a valida comparaţii într-o anumită situaţie reală dată. În acest caz fie metoda trebuie îmbunătăţită sau trebuie aplicată o altă metodă cu o reproductibilitate mai mică.

[1] ISO 3534-1 (1993)

[2] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

TRACEABILITY

Rückführbarkeit (Germania, Austria, Elveţia)
Tracabilité (Franţa, Belgia)
Trazabilidad (Spania)
Ιχνηλατηση (Grecia)
Riferibilitá (Italia)
Herleidbarheid (Olanda)
Rastreabilidade (Portugalia)
Jaeljitettaevyys (Suedia, Finlanda)
Visszavezethetöség (Ungaria)
Zgodnosc (Polonia)
Сходимость (Rusia)
Trasabilitate (Referabilitate) (România)

Definiţie Proprietatea unui rezultat al măsurării prin care acesta poate fi raportat la standarde adecvate, în genral, standarde internaţionale sau naţionale, printr-un lanţ neîntrerupt de comparaţii[1].

Descriere Pentru fiecare măsurare analitică, poate fi posibilă raportarea rezultatului măsurării înapoi la un standard internaţional sau naţional de măsură printr-un lanţ neîntrerupt de comparaţii. Pentru măsurarea unei greutăţi, acesta va fi standardul kilogram din Paris, pentru cantitatea de substanţă va fi unitatea SI, molul. Dacă este calibrată de un organism acreditat, balanţa este un instrument care poate furniza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

măsurări de greutate care sunt trasabile la standarde naţionale de măsurare. Instrumentele pentru analiza chimică trebuie să fie calibrate prin utilizarea unor materiale de referinţă certificate, sau a unor materiale de referinţă adecvate.

Exemplu Determinarea plumbului în apă prin spectrometrie de absorbţie atomică (AAS): instrumentul AAS trebuie calibrat utilizând soluţii de referinţă obţinute prin dizolvarea unei cantităţi cunoscute (cântărite) a unui material de referinţă certificat (CRM) sau a unei substanţe pure cum ar fi $Pb(NO_3)_2$ într-un volum definit de apă pură; în ultimul caz substanţa pură trebuie comparată cu un CRM. Trebuie trasat un grafic de calibrare care să acopere domeniul de concentraţii al analitului din probă.

Pentru analize mai complicate, care pot implica extracţie şi alte procedee analitice, trasabilitatea rezultatului unei măsurări poate fi stabilită supunând aceluiaşi procedeu analitic un material de referinţă certificat - cu o compoziţie similară cu cea a probei.

Dacă de exemplu standardul de măsură utilizat nu a fost comparat cu un CRM de acelaşi tip lanţul de comparaţie este întrerupt.

[1] ISO 3534-1 (1993)

TRACKABILITY

Rückverfolgbarkeit (Germania, Austria, Elveţia)

Relacionabilidad (Spania)

Sporberhet (Norvegia)

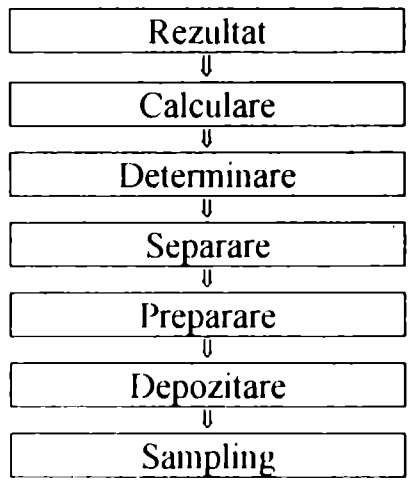
— (Rusia)

Relaţionabilitate (România)

Definiţie Proprietatea unui rezultat al măsurării prin care acesta poate fi raportat unic la probă.

Descriere Fiecare etapă a unei metode analitice trebuie documentată într-un fel, ca rezultatul măsurării să poată fi legat neambiguu de proba la care se referă.

Exemplu Toate probele trebuiesc etichetate univoc. Toate operaţiile efectuate pe o probă trebuiesc înregistrate într-un caiet sau într-un sistem de calculator. Cromatograme, spectre şi alte date instrumentale trebuiesc etichetate cu identificarea probei.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

UNCERTAINTY OF MEASUREMENT

Meßunsicherheit (Germania, Austria, Elveţia)
Incertitude de mesure (Franţa, Belgia)
Intercidumbre de la medida (Spania)
Αβεβαιοτητα τηζ μετρησηζ (Grecia)
Meetonzekerheid (Olanda)
Incerteza da medida (Polonia)
Méresi bizonytalanság (Ungaria)
Incertezza di misura (Italia)
Mittauksen epaevarmuus (Suedia, Finlanda)
- (Rusia)
Incertitudinea măsurării (România)

Definiţie Parametru, asociat cu rezultatul unei măsurări, care caracterizează dispersia valorilor care pot fi atribuite responsabil măsurantului[1].

Descriere Incertitudinea stabileşte limitele între care un rezultat este considerat acurat, adică precis şi adevărat.

Incertitudinea măsurării cuprinde, în genral, multe componente. Unele dintre aceste componente pot fi evaluate din distribuţia statistică a rezultatelor unei serii de măsurări şi pot fi caracterizate prin deviaţia relativă standard experimentală. Alte componente, care pot fi, de asemenea, caracterizate prin deviaţii standard, sunt evaluate din distribuţii de probabilitate presupuse bazate pe experienţă sau alte informaţii[2].

Exemplu Incertitudinea globală poate fi estimată prin identificarea tuturor factorilor care contribuie la incertitudine. Contribuţiile lor sunt estimate ca deviaţii standard, fie din observaţii repetate (pentru componente aleatoare) sau din alte surse de informaţie (pentru componente sistematice). Incertitudinea standard combinată se calculează prin combinarea varianţei componentelor incertitudinii, şi se exprimă ca deviaţie standard. Incertitudinea standard combinată este înmulţită cu un factor de acoperire de 2 pentru a da un interval de încredere de 95 % (aproximativ).

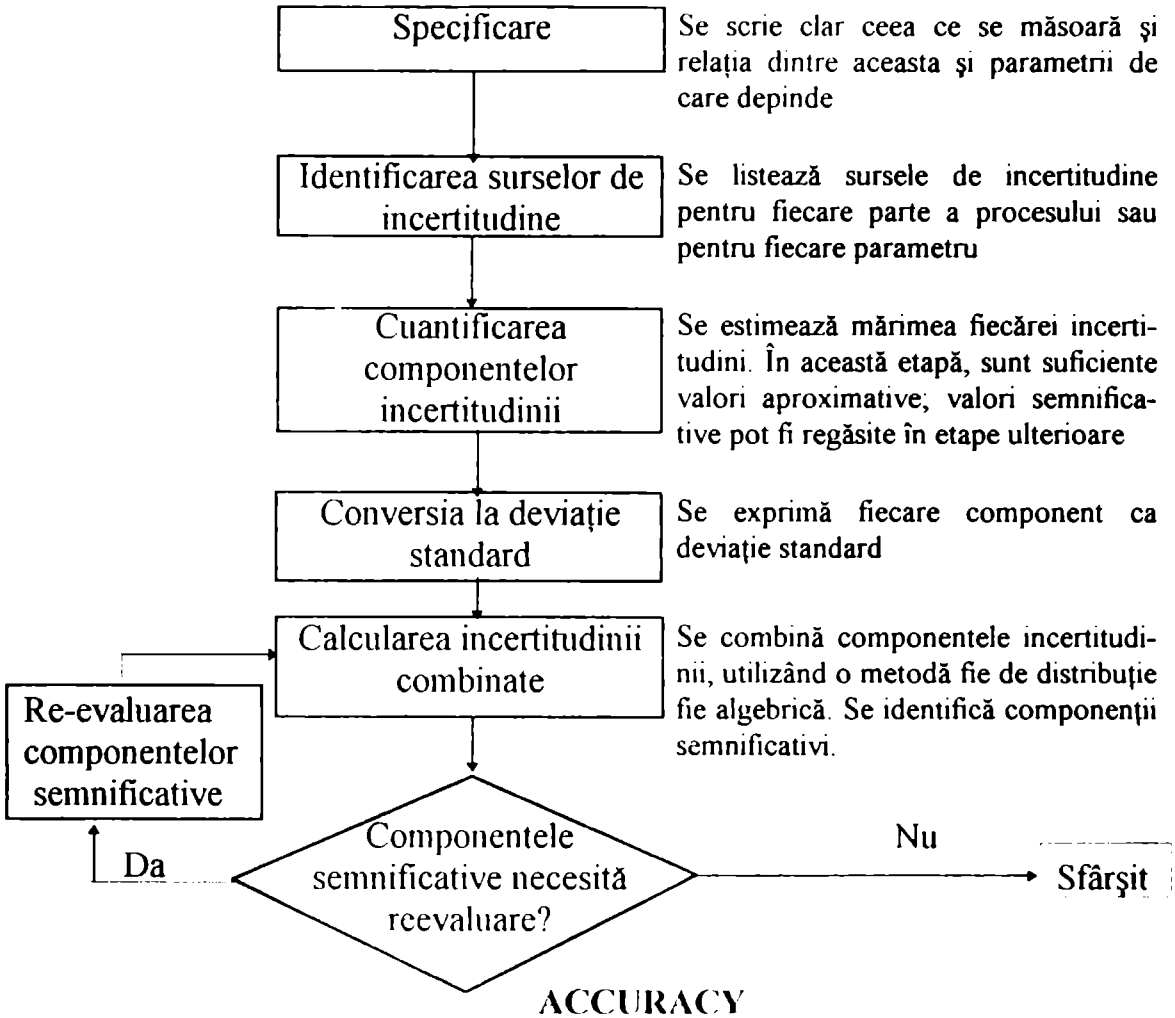
Incertitudinea determinării, de ex. a atrazinei în apă constă în calibrarea mai multor componente ale incertitudinii, cum ar fi incertitudinea conţinutului adevărat al standardului de atrazină, incertitudinea legată de pierderea de atrazină în perioada de sampling şi depozitare înainte de analiză, precum şi cea asociată cu etapa de preconcentrare după corecţia pentru regăsire. Rezultatul va fi exprimat ca: 1,02 ± 0,13 µg/L.

[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML): ISO central secretariat, 1 rue de Varambé CH-1211, Geneve 20.

[2] Quantifying uncertainty in analytical measurement EURACHEM, Queens road Teddington, Middlesex TW11 0LY UK

Procesul de estimare a incertitudinii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



ACCURACY

Genauigkeit (Germania, Austria, Elveţia)
Exactitude (Franţa, Belgia)
Exactitud (Spania)
Accuratezza (Italia)
Accuratesse (Olanda)
Dokladnosc (Polonia)
Rigor (Portugalia)
Tarkkus (Suedia, Finlanda)
Helyesség (Ungaria)
Ακριβεια (Grecia)
Точность (Rusia)
Acurateţe (România)

Definiţie Apropierea concordanţei între rezultatul unei măsurări şi valoarea reală a măsuratului[1].

Descriere Acurateţea este o măsură care combină precizia şi exactitatea (adică efectele factorilor aleatori şi sistematici). Presupunând că rezultatele produse de aplicarea unei metode prezintă eroare zero sau foarte mică (adică este "exactă"), acurateţea sa devine echivalentă cu precizia.

În acest caz: -dacă precizia este slabă, orice rezultat particular va fi inacurat şi poate diferi substanţial de valoarea adevărată convenţională.

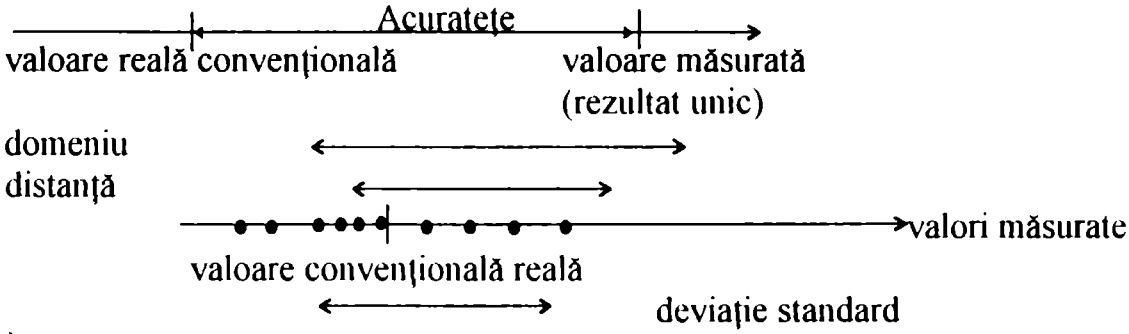
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-dacă precizia este bună, toate rezultatele vor fi acurate dacă nu există eroare.

Dar dacă o metodă prezinta o eroare mare, chiar şi rezultatele cu o precizie mare sunt inacurate.

Se obişnuieşte să se considere acurateţea faţă de rezultatul unei măsurări. De exemplu, un rezultat de 10 mg/L cu o acurateţe de 1 mg/L se spune că are o acurateţe de 10 %. (Deşi acest număr înseamnă inacurateţe se obişnuieşte să se spună acurateţe).

Exemplu Presupunând că valoarea reală convenţională pentru concentraţia de Cd^{2+} în probă de sol este 2,50 μg/kg, un rezultat de 2,52 μg/kg va fi considerat ca 0,8 % (0,02/2,50) acurat.



[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

PRECISION

Präzision (Germania, Austria, Elveţia)
Précision (Franţa, Belgia)
Precision (Spania)
Επαναληπτικοτητα (Grecia)
Precisione (Italia)
Nauwkevrigheid (Olanda)
Precyzia (Polonia)
Taesmaellisyys (Suedia, Finlanda)
Precizitás (Ungaria)
Prescisao (Portugalia)
Воспроизводимость (Rusia)
Precizie (România)

Definiţie Apropierea concordanţei dintre rezultate test independente obţinute în condiţii stipulate.[1]

Descriere Afirmaţia de precizie poate fi făcută pentru orice set de măsurări care au fost realizate în anumite condiţii experimentale care pot fi alese liber. Precizia unui set de rezultate ale măsurărilor poate fi cuantificată ca deviaţie standard.

Rezultate precise pe acelaşi analit sunt caracterizate de variabilitate statistică mică. Aceasta va duce apoi la o deviaţie standard mică, la un domeniu sau o distanţă mici, toate fiind măsuri ale preciziei. Precizia este o caracteristică a unui set de date.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplu Calcularea preciziei trebuie să se bazeze, dacă este posibil, pe cel puțin 8 măsurări independente, de exemplu, un analit în 8 subprobe diferite ale aceluiași material de testat.

VALIDATION

Validierung (Germania, Austria, Elveția)
Validerung (Olanda)
Validacion (Spania)
Validointi (Suedia, Finlanda)
Validation (Franța, Belgia)
Érvényesités (Ungaria)
Validaziona (Italia)
Walidacja (Polonia)
Validacão (Portugalia)
Επικυρωση (Grecia)
Аттестаций (Rusia)
Validare (România)

Definiție Validarea este confirmarea prin examinarea și furnizarea de evidență obiectivă că cerințele particulare pentru o utilizare specifică intenționată sunt îndeplinite[2] (evidență obiectivă: informație care poate fi dovedită adevărată, pe bază de fapte obținute prin observație, măsurare, testare sau alte mijloace)[3].

Descriere Validarea este procesul de asigurare că o metodă sau un procedeu analitic este adecvat pentru un scop intenționat.

Validarea unei metode stabilește, prin studii de laborator, că caracteristicile de performanță ale unei metode îndeplinesc condițiile pentru aplicația analitică urmărită. Caracteristicile de performanță sunt exprimate în termeni ai caracteristicilor de performanță analitică, adică: precizie, acurateță, limită de detecție, selectivitate, specificitate, domeniu, liniaritate.

În plus, analiștii trebuie să confirme că pot aplica o metodă de validare și pot atinge caracteristicile de performanță impuse.

Exemplu Adecvarea unei metode care a fost stabilită trebuie validată înainte de a-i schimba aplicația. De exemplu, o metodă stabilită pentru determinarea plumbului în ape reziduale (efluenți) poate să nu fie valabilă pentru determinarea plumbului în apa potabilă. Acest lucru se poate întâmpla deoarece limitele de detecție și cuantificare sunt prea mari pentru noile cerințe.

* EURACHEM Education and Training Working Group

[1] ISO 3534-1 (1993)

[2] ISO 8402 (1994)

[3] Accreditation for chemical laboratories (EURACHEM Guidance Document No1/WELAC (EAL) Guidance Document WGD 2)
EURACHEM Queens Road, Teddington, Middlesex TW11 OLY UK).

TRUENESS

Richtigkeit (Germania, Austria, Elveția)
Exactheid (Olanda)
Veracidad (Spania)
Totuudelisuus (Suedia, Finlanda)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Justesse (Franţa, Belgia)
Valósidág (Ungaria)
Esatezza (Italia)
Prawdziwosc (Polonia)
Veracidade (Portugalia)
Αλθότητα (Grecia)
Pravilnost (Slovenia)
Правидьность (Rusia)
Exactitate (România)

Definiţie Apropierea concordanţei dintre valoarea medie obţinută dintr-o serie mare de rezultate test şi o valoare acceptată de referinţă.[1]

("valoare acceptată de referinţă" se presupune a fi echivalentă cu "valoarea convenţional adevărată ")

Descriere Un rezultat adevărat este un rezultat cu (sau, ideal, fără) eroare sistematică mică, fără referire la statistica seriei de rezultate. Exactitate adevărată nu poate fi atinsă, astfel că exactitatea în sensul său analitic este mereu exactitatea între anumite limite. Aceste limite pot fi înguste la un nivel mare de concentraţii şi largi la nivel de urme (vezi: acurateţe).

Este important să se noteze diferenţa între acurateţe şi exactitate. Acurateţea este apropierea concordanţei dintre un singur rezultat test şi valoarea acceptată de referinţă.

Exemplu Să presupunem că avem următoarele rezultate (exprimate în unităţi arbitrare) dintr-un set de 10 măsurări independente: 2,15; 2,18; 2,07; 2,15; 2,08; 2,17;; 2,14; 2,10; 2,14; 2,07.

Valoarea medie a acestui set de rezultate este: 2,125.

Dacă valoarea acceptată de referinţă este 2,35 exactitatea este dată de 2,35 - 2,125 = 0,225.

Spre deosebire de aceasta, acurateţea primului rezultat se calculează ca: 2,35 - 2,15 = 0,20.

Acurateţea celui de al doilea rezultat se calculează astfel: 2,35 - 2,18 = 0,17 ş.a.m.d.

[1] ISO 3534-1 (1993).

TRUE VALUE

Wahrer Wert (Germania, Austria, Elveţia)
Juistewaarde (Olanda)
Valor Verdadero (Spania)
Todelunen Arvo (Suedia, Finlanda)
Valeur Vraie (Franţa, Belgia)
Valódi Érték (ungaria)
Valore Vero (Italia)
Wartosc Rzeczywista (Polonia)
Valor Verdadeiro (Portugalia)
Αλθης τιμη (Grecia)
Prava Vrednost (Slovenia)
Истинное значение (Rusia)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoare exactă (Valoare adevărată) (România)

Definiție Valoare care caracterizează o cantitate perfect definită în condițiile care există când este considerată cantitatea. Valoare concordantă cu definiția unei anumite cantități date.

Descriere Valoarea exactă (a unei cantități) este un concept teoretic și, în general, nu poate fi cunoscută exact.[1] Este o valoare care s-ar obține printr-o măsurare perfectă. Valorile exacte sunt prin natură nedeterminate.[2]

Exemplu Valoarea obținută pentru concentrația plumbului în apă este 3,2 mg/L. Acesta a fost rezultatul bazat pe valori obținute de la o sută de măsurări utilizând mai multe tehnici. Dacă o măsurare ulterioară a probei dă o valoare de 3,5 mg/L, aceasta nu este o valoare exactă. Dacă rezultatul acestei măsurări ulterioare a fost exprimat cu incertitudinea sa asociată 3,5 (±0,5 mg/L), atunci se poate spune că în limitele incertitudinii aceasta este o valoare exactă.

[1] ISO 3534-1 (1993)

[2] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

CONVENTIONAL TRUE VALUE

Konventionswert (Germania, Austria, Elveția)
Afspraakwaarde (Olanda)
Valor Verdadero Convencional (Spania)
Terinteinen Arvo (Suedia, Finlanda)
Valeur Conventionnellement Vraie (Franța, Belgia)
Hagyományos Valódi Érteék (Ungaria)
Valore Vero Convenzionale (Italia)
Konwencjonalna Wartose Rzeczywista (Polonia)
Valor Verdadeiro Convencional (Portugalia)
Συμβατικη αλη0ης τιμη (Grecia)
Dogovorjena Prava Vrednost (Slovenia)
Аттестованное значение (Rusia)

Valoarea convențional adevărată (România)

Definiție Valoare atribuită unei anumite cantități și acceptată, uneori, prin convenție, ca având o incertitudine adecvată pentru un scop dat.[1]

Descriere Un rezultat obținut utilizând diferite metode independente în mai multe laboratoare expert pe un singur măsurant este considerat ca valoare convențional adevărată (a unei cantități: chiar dacă nu este valoarea adevărată).

O valoare convențional adevărată este, în general, considerată ca suficient de apropiată de valoarea adevărată cu o diferență nesemnificativă pentru un anumit scop.[2]

Exemplu Un exemplu de valoare convențional adevărată este valoarea declarată pe certificatul unui material de referință certificat.

[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20

[2] ISO 3534-1 (1993).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

REFERENCE MATERIAL

Referenzmaterial (Germania, Austria, Elveţia)
Referentie Materiaal (Olanda)
Material de Referencia (Spania)
Referenss Materiaali (Suedia, Finlanda)
Matériau de Référence (Franţa, Belgia)
Összehasonlító Anyage (Ungaria)
Materiale di Riferimento (Italia)
Substancja Odniesienia (Polonia)
Material de Referencia (Portugalia)
Ουσια αναφορας (Grecia)
Referencni Material (Slovenia)
Referencny Material (Slovacia)
Образец сравнения (Rusia)
Material de referinţă (România)

Definiţie Un material sau o substanţă pentru care una sau mai multe valori de proprietate sunt suficient de omogene şi bine stabilite pentru a fi utilizate pentru calibrarea unui aparat, stabilirea unei metode de măsură sau pentru atribuirea unei valori materialelor.[1]

Descriere Un material cu una sau mai multe valori de proprietate determinate exact care poate fi utilizat ca material standard dar nu este certificat.

Exemplu Un material, de ex. solul, al cărui conţinut de Cd este determinat exact prin mai multe metode independente poate fi utilizat ca standard de lucru sau ca material de referinţă.

[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

Zertifiziertes Referenzmaterial (Germania, Austria, Elveţia)
Gecertificeerd Referentie Materiaal (Olanda)
Material de Referencia Certificado (Spania)
Sertifioitu Refernss Materiaali (Suedia, Finlanda)
Matériau de Référence Certifé (Franţa, Belgia)
Bizonylatolt Összehasonlító Anyage (Ungaria)
Materiale di Riferimento Certificato (Italia)
Certifikovany Material Odniesienia (Polonia)
Material de Referencia Certificado (Portugalia)
Πιστοποιημενη ουσια αναφορας (Grecia)
Certificiran Referencni Material (Slovenia)
Certifikovany Referencny Material (Slovacia)
Стандартный образец (Rusia)
Material de referinţă certificat (România)

Definiţie Un material de referinţă, însoţit de un certificat, prin care una sau mai multe valori ale proprietăţilor sale sunt certificate printr-un procedeu care stabileşte trasabilitatea la o realizare exactă a unităţii în care sunt exprimate valorile proprietăţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi pentru care, fiecare valoare certificată este însoţită de o incertitudine la un nivel de încredere stabilit.[1]

Descriere Un material de referinţă certificat (CRM) este certificat normal utilizând mai multe procedee independente şi valabile. Rezultatul certificat obţinut este acceptat în limitele incertitudinii ca valoarea convenţional adevărată.

Exemplu Materiale BCR sau NIST ca de ex. acele de gămălie sau ficatul de vită.

[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

CALIBRATION

Kalibrierung (Germania, Austria, Elveţia)
Kalibrering (Olanda)
Calibracion (Spania)
Kalibroida (Suedia, Finlanda)
Calibration (Franţa, Belgia)
Hitelsités (Ungaria)
Taratura (Italia)
Kalibracja (Polonia)
Calibraşão (Polonia)
Βαθμονομηση (Grecia)
Kalibracija (Slovenia)
Kalibrăcia (Slovacia)
Градуировка (Rusia)
Calibrare (România)

Definiţie Setul de operaţii care stabileşte, în condiţii specifice, relaţia dintre valori ale cantităţilor indicate de un instrument de măsură sau un sistem de măsură, sau valorile reprezentate de un material de măsură sau un material de referinţă, şi valorile corespunzătoare realizate prin standarde.[1]

Descriere Ar trebui urmărită calibrarea întregului proces analitic. Acest lucru poate fi realizat prin utilizarea unui material de referinţă adecvat al matricei. Dacă nu este disponibil un material de referinţă al matricei, în funcţie de problemă, poate fi utilizată fie metoda adiţiilor standard fie metoda standardului intern.

În analiza de rutină, calibrarea etapei finale de măsurare este acceptată cu condiţia ca metoda să fie validată şi incertitudinile asociate cu toate etapele din metodă să fie cunoscute sau estimate.

Rezultatul unei calibrări este exprimat, uneori, ca factor de calibrare, sau ca o serie de factori de calibrare în forma curbei de calibrare.

Matematic, calibrarea este stabilirea funcţiei semnalului S = f(c) unde S este semnalul măsurat şi c este concentraţia analitului investigat. Curba de calibrare nu trebuie să fie neapărat liniară.

În ref. [1] sunt incluse următoarele note:

Rezultatul unei calibrări permite fie atribuirea valorilor măsuratului unor indicaţii sau determinarea corecţiilor referitoare la indicaţii, estimarea erorilor de indicare ale instrumentului, sistemului sau materialului de măsură, sau a unor valori

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pe scale arbitrare. De asemenea, o calibrare poate determina alte proprietăţi metrologice cum ar fi efectul influenţei cantităţii.

Rezultatul unei calibrări poate fi trecut într-un document, uneori denumit certificat de calibrare sau raport de calibrare.

Exemplu O funcţie de calibrare liniară este exprimată astfel: S = Cb + a cu S în unităţi arbitrare, C în mg/L, b în unităţi arbitrare L mg^{-1} şi a în unităţi arbitrare.

În determinări prin emisie atomică în flacără a Pb în apă au fost preparate două soluţii standard de concentraţii 0,5 şi 2,0 μg/mL. Citirile sunt 0,041 şi 0,165 unităţi de absorbţie (u.a.). Aceasta corespunde apoi unei sensibilităţi de (0,165-0,04)/(2,0-0,5)=0.083 u.a.•mL/μg. 0,083 este rezultatul calibrării. Dacă Pb (în proba de apă) dă citirea de 0,124 u.a. atunci calculul lui x în μg/mL este dat de (0,124-0,04)/(x-0,5)=0,83. Rezultă x=1,5 μg/mL. Acest exemplu descrie o calibrare tipică a unui instrument utilizată în etapa finală de măsurare.

De obicei, calibrarea se face cu mai mult de două standarde, care modifică modul de calcul dar nu şi conceptul.

[1] International Vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993, (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML); ISO central secretariat, 1 rue de Varambé, CH-1211, Geneve 20.

QUALITY ASSURANCE

Qualitätssischerung (Germania, Austria, Elveţia)
Kwaliteitsborging (Olanda)
Kvalitetssikring (Norvegia)
Laadunvarmistus (Finlanda)
Aseguramiento de la calidad (Spania)
Assurance qualité (Franţa, Belgia)
Minőségbitás (Ungaria)
Garanzia di qualità (Italia)
Zapewniene jakosci (Polonia)
Garantia de qualidade (Portugalia)
Εγγυηση ποωτητοξ (Grecia)
Zagotavljanje kakovosti (Slovenia)
Zabezpecenie kavility (Slovacia)
Zabezpecováni jakosti (Cehia)
Обеспечение качества (Rusia)
Asigurarea calităţii (România)

Definiţie Toate activităţile planificate şi sistematice implementate în cadrul sistemului de calitate, şi demonstrate ca necesităţi, pentru a furniza încredere adecvată că o entitate va îndeplini cerinţele de calitate.[1]

Sistem de calitate: structură organizaţională, procedee, procese şi resurse necesare pentru implementarea managementului calităţii.[1]

Entitate: ceva care poate fi descris şi considerat individual, de ex. o activitate sau un proces.[1]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cerinţe de calitate: expresia necesităţilor sau traducerea lor într-un set de cerinţe calitative şi cantitative stabilite pentru caracteristica unei entităţi pentru a permite realizarea şi examinarea sa.[1]

Descriere Asigurarea calităţii (QA) descrie măsurile globale pe care le utilizează un laborator pentru a asigura calitatea operaţiilor sale. Implementarea QA în structura organizatorică a unui laborator duce la o serie de avantaje. De exemplu, întreaga activitate a laboratorului devine mai transparentă şi deci este posibilă nu doar corectarea ci şi evitarea erorilor. În plus, o structură QA, de ex. conform EN 45001, furnizează în cadrul laboratorului încredere în management şi în afara laboratorului încrederea beneficiarilor şi a altora.

Exemplu Elemente importante ale asigurării calităţii sunt:

-mediu de laborator adecvat
-echipament adecvat, menţinut şi calibrat
-controlul calităţii (intern şi extern)
-personal educat, perfecţionat şi conştiincios
-metode validate şi documentate
-procedee de verificare şi raportare
-trasabilitatea rezultatelor
-audit intern şi proceduri de review
-cerinţe pentru reactivi, calibranţi, standarde de măsurare şi materiale de referinţă
-proceduri de perfecţionare şi înregistrări

[1]ISO 8402 (1994)

QUALITY CONTROL

Qualitätslenkung (Germania, Austria, Elveţia)
Kwaliteitscontrole (Olanda)
Kvalitetskontroll (Norvegia)
Laadunohjaus (Finlanda)
Control de calidad (Spania)
Contrôle qualité (Franţa, Belgia)
Minőségellenőrzés (Ungaria)
Controllo di qualitá (Italia)
Kontrola jakosci (Polonia)
Controlo de qualidade (Portugalia)
Ελεγχοζ ποωτητοξ (Grecia)
Obvladovanje kakovost (Slovenia)
Riadenie kavility (Slovacia)
Rizeni jakosti (Cehia)
Проверка качества (Rusia)

Controlul calităţii (România)

Definiţie Tehnici şi activităţi operaţionale care se utilizează pentru a îndeplini cerinţele calităţii.

Descriere Set de proceduri efectuate de personalul laboratorului pentru monitorizarea continuă a operaţiilor şi rezultatelor măsurătorilor pentru a decide dacă rezultatele sunt destul de încredere pentru a îndeplini necesităţile beneficiarilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplu Elementele controlului intern de calitate sunt:

-analiza materialelor de referinţă/ a standardelor de măsură
-analiza probelor oarbe
-analiza blancurilor
-analiza probelor sintetice/ a adiţiilor standard
-analiza în duplicat
-utilizarea probelor de control al calităţii şi a diagramelor de control

Elementele controlului extern de calitate sunt:

-participarea la scheme de testare a competenţei
-studii intercomparative şi de certificare
-audit extern şi nivel

ISO 8402 (1994)

PROFIGIENCY TESTING

Laborleistungstest (Germania, Austria, Elveţia)
Proficiency test (Olanda)
Kvalifiserende prřving (Norvegia)
Pätevyyskoe (Finlanda)
Prueba de pericia (Spania)
Test de capacité (Franţa, Belgia)
Szakrtői viszagálat (Ungaria)
Prove valutative (Italia)
Badanie bieglosci (Polonia)
Teste de eficácia (Portugalia)
Ελεγχοζ επαγγελματικηζ επαρκειαζ(Grecia)
Preskus sposobnosti (Slovenia)
Skusanie Sposobilosti (Slovacia)
testovani zpusobilosti (Cehia)
Профессиональное испытание (Rusia)
Testarea competenţei (România)

Definiţie Determinarea performanţelor de testare ale unui laborator prin intermediul comparărilor interlaborator.[1]

Descriere: Testarea competenţei este o evaluare periodică a laboratoarelor individuale şi a grupurilor de laboratoare care se realizează prin distribuirea de materiale tipice pentru analiza de către participanţi. Conform EN 45001 un laborator acreditat trebuie să participe regulat la testarea competenţei pentru a asigura şi demonstra calitatea rezultatelor obţinute.

Exemplu: În concordanţă cu condiţii prestabilite, alicote ale aceleiaşi probe (subprobe) sunt trimise spre analiză către două sau mai multe laboratoare. Valoarea propietăţii de investigat şi materialul test aplicat trebuie să prezinte suficientă stabilitate şi omogenitate. În plus este necesară optimizarea şi definirea condiţiilor de transport şi depozitare a subprobelor.

Rezultatele sunt trimise spre evaluare şi concluziile sunt comunicate participanţilor. În unele cazuri, unul dintre laboratoarele implicate în intercomparaţie trebuie să fie laboratorul care furnizează valoarea desemnată pentru itemul de testat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a măsura performanța unui laborator rezultatul testului de competență este tratat statistic și prezentat grafic.
[1]ISO/IEC Ghid 2 (1996)

S-a afirmat anterior că baza pe care se fundamentează standardizarea este scopul promovării comunicației. În schimb, aceasta implică mijloacele înțelegerii, sau cu alte cuvinte un limbaj permis. Oricum, chiar dacă toate națiunile ar putea vorbi și înțelege o limbă comună, ca să fim înțeleși, ar trebui să definim nenumărate concepte și termeni comuni și, în particular, cei aparținând unei mari majorități de domenii specializate ca de exemplu, chimia analitică și standardizarea [9].

Cu multitudinea de limbi utilizate acum în comunitatea tehnică și științifică și cu creșterea independenței națiunilor între ele, se cere tot mai multă muncă la nivel internațional pentru a învinge problemele "zgomotului de limbă".

Interpretarea greșită a cunoștințelor este un impediment în progresul mai rapid în afaceri internaționale. Disciplina în utilizarea termenilor și cuvintelor este o cerință esențială pentru intercomunicarea între oamenii lumii. În viitor vom descoperi că definiții pregătite atent ale conceptelor traduse exact și armonizate în diverse limbi sub forma terminologiilor și dicționarelor poliglote, vor constitui o parte esențială și vitală a cooperării internaționale.

Natural, este imposbil să obții un acord care să acopere toți termenii utilizați de comunitatea științifică, lăsând cuvintele și frazele din vorbirea curentă. Factorul inhibitor este incorporat în dinamismul limbilor vorbite - un exemplu recent este evoluția jargonului de "computer" - și, de asemenea, în dezvoltarea rapidă a științei și tehnologiei. Se inventează noi procese tehnice și trebuie inventate cuvinte noi pentru a le descrie. Compilarea termenilor și definițiilor va fi mereu un pic în urma cerințelor frontierelor progresului. Aspectul cultural în diverse țări își are partea sa în proces și nu trebuie să uităm faptul că efectul de nivelare al standardizării este privit cu dispreț în unele cercuri.

Să ne întoarcem acum la ceea ce este mai de bază în standardizare, adică standardizarea definițiilor, conceptelor și termenilor. După cum s-a afirmat anterior, ISO a produs deja și produce continuu o mulțime de standarde generale valabile în acest domeniu vital. Oricum, este demn de amintit din nou că, din nefericire, punctele în care se află standardizarea internațională în particular și progresul, chiar și în acest domeniu important nu este satisfăcător când revizia unui standard, de exemplu ISO 704-1983 intitulat "Principii și metode ale terminologiei" (și multe altele) necesită aproape 13 ani (din 1974 până în 1987), versiunea nouă este puternic demodată și chiar dacă, printr-o șansă, experții internaționali au reușit în mod miraculos să includă ultimii, cei mai populari termeni din 1987, fapt rămâne că pe durata celor aproximativ două decade de realizare a revizuirii cercetătorii au avut de lucrat cu versiunea veche a standardului ISO 704, provocând neînțelegeri și probleme. Însă aceasta nu este singura consecință dăunătaore a acestei proceduri consumatoare de timp. Încetineala funcționează ca piedică descurajând mulți specialiști capabili din acest important domeniu de activitate. Se pot doar ghici care sunt motivele din spatele acestor fenomene.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După această introducere se pune întrebarea ce trebuie să se înţeleagă prin "nomenclatură", "terminologie", "glosar" şi "vocabular".

În cărţile de referinţă obişnuite, nestandardizate cuvântul "nomenclatură" care derivă din limba latină (nomenclatura ≡ o chemare pe nume) este definit, de exemplu, ca un sistem de nume sau termeni utilizaţi într-o anumită ştiinţă, ca de exemplu în chimie. Cuvântul "terminologie" derivă tot din limba latină medievală (terminus ≡concept, logos ≡cunoaştere) şi are aproape aceeaşi definiţie, singura diferenţă fiind că accentul sistematic este pus pe partea de "termen".

Procedeul ştiinţific referitor la concepte, sisteme de concepte şi formarea termenilor a dus la dezvoltarea ştiinţei terminologiei. Tatăl acestei ramuri a ştiinţei este Eugen Wuster, un profesor din Viena din anii '80. Terminologia are ca bază logica, dar în aceasta sunt importante elemente lingvistice şi, adesea, în particular în termeni de armonizare intră şi elemente de limbă greacă şi latină. Standardizarea conceptelor şi termenilor reprezintă deci o formă a "ştiinţei aplicate a terminologiei". Procesul de standardizare are capacitatea de a identifica problemele şi inconsecvenţele în formarea şi utilizarea termenilor, dar acest tip de gândire rigidă şi sistematică nu este uşor nici de învăţat nici de practicat, "are caracteristicile unei limbi noi!" De fapt conceptele şi termenii utilizaţi în standardele internaţionale au fost dezvoltaţi pentru "utilizarea internaţională" şi nu este necesar să fie acceptate într-o formă schimbată la nivel naţional. Aceasta se aplică la fel şi limbilor oficiale (engleză, franceză şi rusă) ale ISO, care funcţionează ca "metalimbi". Probabil dificultatea relativă în crearea şi utilizarea terminologiei internaţionale sau "standardizarea standardizării", explică de ce acest domeniu de cunoaştere este considerat ca un nou venit.

Cuvântul "vocabular" îşi are originea latină, (vocabularum ≡ un cuvânt, un nume) şi este definit ca o colecţie de cuvinte şi fraze, aranjate, de obicei, în ordine alfabetică.

Pare a fi potrivit acum să se examineze cum cele trei cuvinte menţionate mai sus, descriind înţelesul cuvintelor şi frazelor ce desemnează diferite concepte, au fost definite de grupul internaţional de experţi aparţinând Comitetului Tehnic 37 ISO, care a realizat scopul distinct al consensului internaţional în forma de standard - standardul ISO 1087 intitulat "Vocabularul terminologiei" (versiune revizuită în 1986):

Terminologia: set de termeni reprezentând sistemul de concepte al unui domeniu de subiecte.

Nomenclatura: sistem de termeni care este elaborat conform regulilor prestabilite de denumire.

Glosar (termen admis = vocabular): dicţionar terminologic conţinând terminologia dintr-un domeniu de subiecte înrudite şi bazat pe activitatea de terminologie.

Sistemul standardizat de concepte şi termeni s-a constituit definind aproape fiecare cuvânt separat, ducând la o structură destul de greu. Acest lucru a fost necesar pentru a evita ambiguitatea. Deci definiţiile de mai sus nu pot fi înţelese fără a consulta terminologia aproape în totalitatea ei. De exemplu, înainte ca cineva să poată prinde esenţa cuvântului "glosar" este necesar să ştie ce se înţelege prin "dicţionar" (o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

colecție structurală de unități lexicale cu informație lingvistică despre fiecare dintre ele), dar asta nu este suficient pentru că un cuvânt trebuie ansamblat "terminologiei".

În sfârșit, chestiunea este rezolvată, când devine clar că un dicționar terminologic este "un dicționar care conține date terminologice din unul sau mai multe domenii de subiecte. Astfel, un vocabular de terminologie este un glosar sau un dicționar terminologic conținând terminologia științei aplicate a terminologiei".

Principiile și metodele desemnate pentru a uni și standardiza terminologia utilizată în elaborarea standardelor de terminologie la nivel național și internațional sunt prezentate în standardul ISO 704-1968, care în prezent este revizuit, după cum s-a menționat mai sus. Desigur, principiile sunt de natură generală. Standardul se ocupă de concepte, relațiile și sistemele lor, tipuri de definiții și principiile de dezvoltare a lor, structura și formarea termenilor, corespondența între un concept și un termen, abrevieri și acronime. Acest "pachet" de cunoștiințe este esențial pentru orice activitate de standardizare.

Deși standardizarea internațională ca și multe alte forme de cooperare în comerț și știință se bazează puternic pe utilizarea limbii engleze, franceze și ruse; totuși limbile naționale sunt încă mijloace predominante de comunicare în majoritatea țărilor. Armonizarea internațională a conceptelor s-a dovedit a fi un instrument efectiv în facilitarea traducerii și, în particular, în standardizare. Standardul ISO 860-1968 intitulat "Unificarea internațională a conceptelor și termenilor" este curent revizuit (plan de lucru ISO DP 860-1986 intitulat "Armonizarea internațională a conceptelor și sistemelor de concepte și impactul său asupra termenilor și a sistemelor de termeni"). Ultimul conține următoarea definiție: "termen armonie" = stare ce există când un termen care desemnează același concept, în același context, în forme ușor diferite sau când termeni desemnând același concept în limbi individuale reflectă aceleași caracteristici. Armonizarea termenilor necesită un studiu de fezabilitate pentru a stabili, printre altele, dacă domeniul temei este dezvoltat și stabil. O altă condiție pentru armonizarea conceptelor este o comparație a intensității extensiilor conceptelor desemnate de termeni în limbi individuale. Efortul de armonizare duce uneori la sugestii în favoarea înlocuirii terminologiei bine stabilite. Calea ar trebui urmată, dar după considerarea atentă și este inutil de spus că legile fiecărei limbi trebuiesc respectate.

"Principiile și metodele terminologiei" (standardul ISO 704), natural, conduc toate activitățile de armonizare, dar dacă trebuiesc obținute standarde de terminologie de cea mai bună calitate, metodele științei terminologiei trebuiesc exploate, în primul rând, pentru a garanta coerența terminologiilor atât într-un anumit domeniu tematic cât și între domenii înrudite și, în al doilea rând, pentru a organiza activitatea de terminologie într-un mod practic și eficient.

Standardul ISO 919-1969 intitulat "Prepararea și aranjarea terminologiei în standarde internaționale" (aflat, de asemenea, în revizie) furnizează îndrumări detaliate pentru comitetele tehnice ale corpurilor internaționale de standardizare în legătură cu prepararea standardelor de terminologie și a termenilor și definițiilor în documente de standardizare. Și acest document scoate în evidență întreaga activitate care stă la baza deliberărilor ISO și care este o garanție a utilizării activității sale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a încheia această parte destinată standardizării terminologiei în general, vor fi prezentate câteva exemple de termeni de bază preluați din standardul ISO 1087-1969, intitulat "Vocabular de terminologie" (versiune revizuită în 1986) cu speranța că vor putea face o imagine atât asupra perfecțiunii acestor documente, dar și asupra dificultății activității depuse de către ISO.

Obiect: orice parte a lumii perceptibile sau gândite.

Notă: Obiectele pot fi materiale sau imateriale.

Concept: orice unitate de gândire alcătuită din acele caracteristici care sunt atribuite unui obiect sau unei clase de obiecte.

Notă. Conceptele nu sunt legate de limbi particulare, dar oricum sunt influențate de fondul social și cultural al națiunii respective.

Caracteristică: element de gândire care reflectă o proprietate a unui obiect și care servește la formarea și delimitarea conceptului său

Intensie: set de caracteristici care constituie un concept.

Extensie: totalitatea conceptelor specifice incluse într-un concept generic.

Simbol: determinarea unui concept prin litere, numere, pictograme sau orice combinație a lor.

Termen: desemnarea unui concept dintr-o expresie lingvistică.

Notă: Un termen poate consta în unul sau mai multe cuvinte, rezultând astfel termeni simpli, termeni complecși, fraze terminologice sau pot conține simboluri.

Neologism : termen nou format sau împrumutat recent dintr-o limbă străină sau din alt domeniu tematic.

Termen preferat: termen recomandat de către un corp autorizat.

Termen admis: termen acceptat ca sinonim al unui termen preferat de către un grup (organism) autoritar.

Termen depreciat, termen înlăturat: termen înlăturat de către un organism autorizat.

Terminografie: înregistrarea, procesarea și prezentarea datelor terminologice achiziționate prin cercetare terminologică.

Notă: "terminografia" înlocuiește termenii mai vechi; "lexicografia terminologică" și "lexicografia specială".

Standardizarea terminologiei: oficializarea terminologiei de către un organism autorizat.

Notă: Terminologiile standardizate sunt prezentate în forma vocabulalelor standardizate (numite, de asemenea, standarde de terminologie) sau în secțiuni terminologice ale altor standarde tehnice.

O altă modalitate excelentă de prezentare a standardizării terminologiei și nomenclaturii, alături de promovarea și lansarea standardelor generale ale ISO și IEC, de tipul celor amintite mai sus, o constituie elaborarea unui alt tip de documente, cel al ghidurilor. Ghidurile sunt elaborate de principalele organizații internaționale de standardizare (ISO, IEC), în acestea fiind discutate prevederile din standardele generale. Un exemplu excelent al aplicării acestor cunoștiințe este dat de Ghidul ISO/IEC 2-1986 (revizuit în 1991), intitulat "Termeni generali și definițiile lor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

referitoare la standardizare şi alte activtăţi înrudite", în care termenii sunt prezentaţi în limbile engleză, franceză şi rusă. Pentru pregătirea unora dintre definiţii, Comunitatea Economică Europeană are responsabilitatea, scopul fiind de a facilitate activitatea de îndepărtare a barierelor din comerţul internaţional, datorită lipsei de armonizare a standardelor. Experienţa rezultată din pregătirea Angajamentului GAAT despre bariere tehnice în comerţ a făcut uz de această legătură. În plus, la termenii generali ca: standardizare, consens, compatibilitate, toleranţă etc., vocabularul conţine termeni utilizaţi în legătură cu reglementări şi referiri la standarde precum şi termeni pentru diferite tipuri de standarde şi organisme de standardizare. În continuare vor fi prezentate, spre exemplificare câteva definiţii din Ghidul ISO/IEC 2-1991 [40,41].

1.6.1. Standardizarea internaţională: Standardizarea în care implicarea este deschisă organismelor relevante din toate ţările.

1.6.2. Standardizarea regională: Standardizarea în care implicarea este deschisă organismelor relevante din ţările dintr-o anumită zonă geografică, politică sau economică.

1.6.3. Standardizarea naţională: Standardizarea care are loc la nivelul unei anumite ţări.

3.1. Document normativ: document care prevede regulile, ghidurile sau caracteristicile pentru activităţile sau rezultatele lor.

Note: 1 Termenul "document normativ" este un termen generic care acoperă documente asemenea standardelor, specificaţiilor tehnice, codurilor de practică şi reglementărilor.

2. Un document trebuie să fie înţeles ca un anumit mediu racordat la informare sau nu.

3.2. Standard: document stabilit prin consensul şi aprobarea unui organism cunoscut, care furnizează pentru uzul comun şi repetat, regulile, ghidurile sau caracteristicile pentru activităţi sau rezultatele lor, ţinând la realizarea gradului optim de ordine într-un context dat.

Notă: Standardele trebuie să fie bazate pe rezultatele consolidate ale ştiinţei, tehnologiei şi experienţei acumulate, ţinând la promovarea beneficiilor optime ale comunităţii.

3.2.a Prestandard: document care este adoptat provizoriu de către un organism de standardizare şi devine disponibil pentru public astfel încât experienţa necesară să poată fi dobândită prin aplicarea sa şi pe care să se bazeze un standard.

3.3. Specificaţie tehnică: document care descrie cerinţele tehnice de îndeplinit de către un produs, proces sau serviciu.

Note: 1. O specificaţie trebuie să indice, oricând este potrivit, procedura (procedurile) prin intermediul căreia poate fi determinat dacă cerinţele date sunt îndeplinite.

2. O specificaţie tehnică poate fi un standard, o parte a unui standard sau independent de un standard.

3.4. Codul practicii: document care recomandă practica sau procedurile de proiectare, fabricaţie, instalare mentenanţă sau utilizare a echipamentului, structurilor sau produselor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Notă: Un cod de practică poate fi un standard, o parte a unui standard sau independent de un standard.

3.5. Normă: document furnizând regulile legislative de legătură, care este adoptat de către o autoritate.

4.4. Organism (corp) de standarde: organism (corp) de standarde recunoscut la nivel național, regional sau internațional care are o funcție principală, în virtutea statutului său, în prepararea, acordul sau adoptarea standardelor care sunt potrivite pentru public.

Notă: Un organism de standarde poate avea, de asemenea, alte funcțiuni principale.

4.4.1. Organism (corp) național de standarde: organism (corp) de standarde recunoscut la nivel național, care este eligibil de a fi membru național al organizațiilor internaționale și regionale de standarde.

4.4.2. Organizație regională de standarde: organizație de standarde a cărei apartenență este deschisă organismelor naționale relevante din fiecare țară numai dintr-o anumită zonă geografică, politică sau economică.

4.4.3. Organizație internațională de standarde: organizație de standarde a cărei apartenență este deschisă organismelor naționale relevante din oricare țară.

4.5. Autoritate: organism (corp) care are putere legală și juridică

4.5.1. Autoritate reglatoare: autoritate care este responsabilă de prepararea sau adoptarea reglementărilor

4.5.2. Autoritate de aplicare a legii: autoritate care este responsabilă de aplicarea reglementărilor.

Notă: Autoritatea de aplicare a legii poate să fie aceeași sau nu cu cu autoritatea reglatoare (reglementatoare).

5. Tipuri de standarde

Notă: Următorii termeni și definiții nu intenționează a furniza o clasificare sistematică sau listă care cuprinde tipuri de standarde. Ei indică numai unele tipuri obișnuite. Aceștia nu sunt exclusivi mutual; de exemplu, un standard de produs poate fi, de asemenea, ca un standard de testare dacă el furnizează metode de testare pentru caracteristicile produsului în chestiune.

5.2. Standard de bază: standard care are un domeniu larg de acoperire sau conține previziuni generale pentru un domeniu particular.

Notă: Un standard de bază funcționează ca un standard pentru aplicarea directă sau ca o bază pentru alte standarde.

5.3. Standard de testare: standard care este legat de metoda de testare, uneori suplimentat cu alte previziuni legate de testare, ca de pildă sampling, utilizarea metodeor statistice, secvența testării.

5.4. Standard de produs: standard care specifică cerințele ce trebuie să fie îndeplinite de către un produs sau un grup de produse, ce stabilesc potrivirea lor pentru scop.

Note: 1. Un standard de produs poate include în plus potrivirea pentru scopul cerut, direct sau prin referințe, aspecte ca, de pildă, terminologia,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

samplingul, testarea ambalarea şi etichetarea şi, uneori, procesarea cerinţelor.

2. Un standard de produs poate fi uneori complet sau nu, după cum el specifică sau nu o parte a cerinţelor necesare. În acest fel se poate diferenţia între standarde ca, de pildă, dimensionale, materiale şi distribuirea standardelor tehnice.

5.5. Standard de proces: standard care specifică cerinţele de îndeplinit într-un proces, ce stabilesc potrivirea lor pentru scop.

12. Testarea

Notă: Definiţiile termenilor relevanţi testării dar legaţi de standardele de măsurare pot fi găsiţi în Vocabularul internaţional al termenilor de bază şi generali în metrologie (VIM).

12.1. Test: operaţie tehnică care constă în determinarea uneia sau a mai multor caracteristici ale unui produs dat, proces sau serviciu după o procedură specifică.

12.1.1. Testare: acţiunea de realizare a unuia sau a mai multor teste.

12.1. Metodă de testare: procedură tehnică specificată pentru realizarea unui test.

12.3. Raport de testare: document care prezintă rezultatele testului şi alte informaţii relevante despre un test.

12.4. Laborator de testare: laborator care realizează teste.

Notă: Termenul de laborator de testare poate fi utilizat în sensul unei entităţi legale, al unei entităţi tehnice sau ambele.

12.5. Comparaţii între laboratoare de testare: organizarea, îndeplinirea şi evaluarea unor teste ale unor aceloraşi sau similare itemuri sau materiale din două sau mai multe în acord cu condiţii predeterminate

12.6. Eficienţa testării (laboratorului): determinarea performanţelor laboratorului de testare prin intermediul testului interlaborator

13. Conformitatea şi concepte generale înrudite

13.1. Conformitate: realizarea unui produs, procedeu sau serviciu după cerinţele specificate

13.2. Partea a treia: persoană sau organism care este recunoscută ca fiind independentă de părţile implicate, în ceea ce priveşte rezultatul în chestiune

13.3. Evaluarea pentru conformitate: examinarea sistematică a gradului în care un produs, proces sau serviciu îndeplineşte cerinţele specificate.

13.3.1. Inspecţia: evaluarea pentru conformitate prin măsurarea, observarea, testarea sau măsurarea caracteristicilor relevante.

13.3.2. Testarea conformităţii: evaluarea pentru conformitate prin intermediul testării.

13.4. Verificarea conformităţii: confirmarea prin examinarea evidenţei că un produs, proces sau serviciu sunt realizate conform cerinţelor specificate.

13.5. Asigurarea conformităţii: procedură rezultată dintr-o exprimare dată de încredere că un produs, proces sau serviciu realizează cerinţele specificate.

Notă: Pentru un produs, afirmaţia poate fi în forma unui document, o etichetă sau alte mijloace echivalente. Poate, de asemenea, fi imprimat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau aplicat într-un mijloc de comunicare, un catalog, o foaie de expediție, un manual cu instrucțiuni de utilizare, etc. legate de produs.

13.5.1. Declarație furnizor: procedură prin care un furnizor dă o asigurare că un produs, proces sau serviciu este conform cerințelor specificate.

13.5.2. Certificare: procedeu prin care o a treia parte dă asigurarea în scris că un produs, proces sau serviciu sunt conforme cerințelor specificate.

13.6. Înregistrarea: procedură prin care un organism (corp) indică caracteristici ale unui produs, proces sau serviciu, sau persoană particulară a unei organizații (corp), într-o listă potrivită de publicare.

13.7. Acreditarea: procedură prin care un organism (corp) autorizat dă recunoaştere formală că un organism (corp) sau persoană sunt competente să susțină peste tot sarcinile specifice.

14. Activități de certificare

14.1. Sistem de certificare: sistem care posedă propriile reguli de procedură şi management pentru realizarea certificării conformității

Note: 1 Sistemele de certificare pot fi operate , de exemplu, la nivel național, regional sau internațional.

2. Organismul central care conduce şi administrează un sistem de certificare care descentralizează activitățile şi drepturile certificării conformității.

14.2. Schema certificării: sistemul certificării face legătura între produsele, procesele şi serviciile specificate la care se aplică aceleaşi standarde specifice, reguli şi acelaşi procedeu.

14.3. Organism de certificare: organism care conduce certificarea conformității

14.4. Organism de inspecție (pentru certificare): organism care realizează serviciile de inspecție.

14.5. Licență (autorizație) (pentru certificare): document, pus în circulație sub regulile unui sistem de certificare, prin care un organism de certificare garantează că o persoană sau un organism are dreptul să utilizeze certificate sau mărci de conformitate pentru produsele, procesele sau serviciile lor în concordanță cu regulile schemei de certificare relevante.

14.6. Solicitant (pentru certificare): persoană sau organism care cere să obțină o licență de la un organism de certificare.

14.7. Autorizat (pentru certificare): persoană sau organism pentru care un organism de certificare a garantat o licență (autorizație).

14.8. Certificat de conformitate: document pus în circulație sub regulile unui sistem de certificare, indicând că o încredere adecvată este furnizată, prin care un produs, proces sau serviciu identificat corespunzător este în conformitate cu un standard sau alt document normativ.

16. Acreditarea şi testarea laboratoarelor

Notă: Pentru o explicare (interpretare mai uşoară) termenul "laborator" va fi utilizat în loc de "laborator de testare" în termenii definiții mai jos:

16.1. Acreditare (laboratorului): recunoaşterea formală că un laborator de testare este competent să realizeze teste specifice sau tipuri specifice de teste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Notă: Termenul "laborator acreditat" poate acoperi recunoaşterea atât a competenţei tehnice cât şi a imparţialităţii unui laborator de testare sau numai competenţa sa tehnică. Acreditarea este hotărâtă normal ca urmare a evaluării cu succes a laboratorului şi este urmată de supraveghere.

16.2. Sistem de acreditare (a laboratoarelor): sistem care are regulile sale corespunzătoare de procedură şi management pentru realizarea acreditării laboratoarelor.

16.3. Organism (corp) de acreditare (a laboratoarelor): organism care conduce şi administrează un sistem de acreditare a laboratoarelor şi care garantează acreditatrea.

Notă: Un organism de acreditare poate dori să delege total sau parţial asigurarea testării unui laborator de către un alt organism competent (agenţie de asigurare). Atâta timp cât se recunoaşte că acesta poate fi o soluţie practică de extindere a recunoaşterii laboratoarelor de testare, este esenţial ca asemenea asigurare să fie echivalentă cu cea aplicată prin organisme de acreditare şi că organismul de acreditare devine total responsabil pentru o astfel de acreditare extinsă.

16.4. Laborator acreditat: laborator de testare la care acreditarea va fi garantată.

16.5. Criteriu de acreditare (a laboratoarelor): set de cerinţe care este utilizat de către un organism (corp) de acreditare, spre a realiza acreditarea unui laborator de testare.

16.6. Aprecierea laboratorului: examinarea unui laborator de testare în vederea evaluării sale întocmite specific conform criteriilor de acreditare a laboratorului.

16.7. Evaluatorul laboratorului: persoană care realizează una sau toate funcţiile legate de evaluarea laboratoarelor.

16.8. Raport de testare pentru acreditarea laboratorului: raport de testare care include o afirmaţie referitoare la laboratoarele de testare care sunt acreditate prin testul amintit şi care test a fost realizat în concordanţă cu condiţiile prescrise de către organismul de acreditare.

16.8. Semnatar de aprobare (a unui laborator acreditat): persoană care este recunoscută de către un organism de acreditare şi care este competentă să semneze rapoartele de testare pentru acreditarea laboratoarelor.

Referitor la ramurile specializate ale standardizării, una dintre acestea fiind şi standardizarea în chimia analitică, se poate preciza că pentru aceasta mai există două categorii de vocabulare de importanţă majoră: vocabularul metrologic şi vocabularul analitic. Vocabularul metrologic cuprinde termenii utilizaţi în legătură cu diferitele măsurări. Acesta poate fi considerat a fi, într-o anumită măsură, la fel de universal ca standardele de terminologie.

Vocabularul Internaţional de Termeni Generali şi de Bază în Metrologie a fost publicat în anul 1984, în colaborare cu următoarele instituţii: Biroul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi -BIPM, ISO, IEC şi Organizaţia Internaţională de Metrologie Legală - OIML. Aceste organizaţii care se ocupă de metrologie au înfiinţat un grup tematic pentru a pregăti acest vocabular, folosind intens vocabularele IEC şi OIML.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În continuare vor fi prezentate câteva exemple de termeni existenţi în vocabularul de metrologie.

Cantitate (măsurabilă) = un atribut al unui fenomen, corp sau substanţă care poate fi distins şi determinat cantitativ.

Cantitate de bază = una dintre cantităţile care, într-un sistem de cantităţi, sunt acceptate convenţional ca independente unele de altele.

Unitate (de măsură) = o cantitate specifică adoptată prin convenţie, utilizată pentru a exprima cantitativ cantităţile care au aceeaşi dimensiune.

A două categorie de vocabulare majore utilizate în standardizarea metodelor analitice se ocupă de concepte şi termeni utilizaţi în analiza chimică, care incorporează o mare varietate de topice ale tehnicilor actuale de măsurare, cum ar fi titrimetria, cromatografia, analiza automată, schimbul ionic, analiza electrochimică, analiza spectrometrică etc.

În anul 1987, Divizia de Chimie Analitică a IUPAC a publicat Compendiul Nomenclaturii Analitice care mai poartă denumirea şi de "Cartea Portocalie" [42]. Lucrarea se bazează pe rapoarte întocmite de diverse comisii ale Diviziei pe parcursul celor trei decade precedente. Principiile orientative generale ale compendiului, care, de fapt, este, mai curând un vocabular decât un nomenclator, sunt aproape pierdute. Acest lucru este de aşteptat întrucât compendiul acoperă o mare varietate de subiecte. Mai mult, pregătirea diferitelor rapoarte suferă de aceeaşi maladie care este notorie în activitatea internaţională. Componenţa actuală a comisiei şi diferitele conferinţe de lucru au schimbat multe probleme de-a lungul anilor, conducând la stabilirea unei politici comune şi a obiectivelor generale referitoare la tratamentul proiectelor. Cu toate acestea, vocabularul este o piesă valabilă şi se pare că se bucură de stima multor chimişti.

Temele abordate în Compendiul de nomenclatură analitică sunt următoarele:

* Recomandări pentru prezentarea rezultatelor analizei chimice;
* Recomandări pentru terminologia de utilizat în precizia balanţelor;
* Nomenclatura recomandată pentru scalele de lucru în analize;
* Recomandări de nomenclatură pentru fenomenul de contaminare în precipitarea din soluţii apoase;
* Nomenclatura recomandată pentru analiza automată;
* Recomandări pentru nomenclatura analizei termice;
* Recomandări pentru nomenclatura spectrometriei de masă;
* Nomenclatura recomandată pentru analiza titrimetrică;
* Standardizarea pH-ului;
* Măsurarea pH-ului în solvenţi amfiprotici şi micşti;
* Simboluri recomandate pentru echilibre în soluţie;
* Nomenclatura recomandată pentru distribuţia lichid-lichid;
* Recomandări de nomenclatură şi prezentarea datelor în cromatografia de gaze;
* Recomandări de nomenclatură pentru cromatografie;
* Recomandări de nomenclatură pentru schimbul ionic;
* Nomenclatură, simboluri, unităţi şi utilizarea lor în analiza spectrometrică;
* Clasificarea şi nomenclatura tehnicilor electroanalitice;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* Recomandări pentru convenţia de semn şi reprezentarea datelor electrochimice;
* Recomandări pentru nomenclatura electrozilor ion-selectivi;
* Recomandări de utilizare a termenilor "echivalent"şi "normal".

Vocabularul este vast, conţine 223 pagini şi indexul său are în jur de 3500 de trimiteri bibliografice. Desigur, este dificil de ales exemple semnificative dintr-o varietate aşa mare de subiecte. Scopul vocabularului este axat mai mult pe găsirea de termeni şi simboluri pentru diversele metode, decât pe partea metrologică. Realizarea celei de a doua ediţii a compendiului în 1987 (prima a apărut în 1978) se bazează pe un plan pentru un manual comprehensiv de nomenclatură în chimia analitică cu un efort de a asocia teme relevante logic. Din acest motiv, titlurile şi subtitlurile capitolelor sunt redate în cuprins, chiar dacă raportul adecvat nu este încă disponibil. Autorii speră că acesta va constitui un ghid pentru activitatea continuă în proiectele de nomenclatură.

Un alt document dedicat standardizării terminologiei şi nomenclaturii este cel intitulat ISO-Vocabularul utilizat în metodologia analitică şi sampling, care a fost publicat în anul 1984 şi cuprinde un număr mare de termeni din mai multe standarde internaţionale ISO şi alte publicaţii "incluzând termeni şi definiţii standardizate de studii colaborative". Acest vocabular este un supliment bine venit al Compendiului IUPAC.

Alături de documentele ISO dedicate standardizării generale a terminologiei şi nomenclaturii discutate mai sus, mai pot fi amintite şi alte ghiduri publicate care acoperă terminologia din chimia analitică ce fac obiectul standardizării internaţionale, ca de exemplu:

Ghidul ISO/IEC 7-1982
Cerinţe pentru standarde potrivite pentru certificarea producţiei
Ediţie trilingvă Ed 6 60 p Cod U.

Ghidul ISO/IEC 16-1978
Codul principiilor celei de-a treia părţi a sistemelor de certificare şi standarde înrudite
Ed 1 2p Cod A.

Ghidul ISO/IEC 22-1982
Despre declaraţia de conformitate a produselor cu standardele sau alte specificaţii tehnice
Ed 1 4p Cod B.

Ghidul ISO/IEC 23-1982
Metode de indicare a conformităţii cu standardele pentru a treia parte a certificării
Ed 1 4p Cod B.

Ghidul ISO 27-1983.
Linii directoare pentru acţiunea corectivă
Ed 1 5p Cod B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ghidul ISO/IEC 28-1982
Reguli generale pentru un model al celei de-a treia părţi a sistemului de certificare pentru produse.
Ed 1 16p Cod H.

Ghidul ISO 30-1992
Termeni şi definiţii utilizaţi în legătură cu materialele de referinţă
Ediţie bilingvă Ed 2 8p Cod D.

Ghidul ISO 31-1981
Conţinutul certificatelor materialelor de referinţă
Ed 1 8p Cod D.

Ghidul ISO 33-1989
Utilizarea materialelor de referinţă certificate
Ed 1 12p Cod F.

Ghidul ISO 35-1989
Certificarea materialelor de referinţă - Principii generale şi statistice
Ed 2 32p Cod P.

Ghidul ISO/IEC 39-1988
Cerinţe generale pentru acceptarea organismelor de inspecţie
Ed 2 8p Cod D.

Ghidul ISO/IEC 40-1983
Cerinţe generale pentru acceptarea organismelor de certificare
Ed 1 3p Cod B.

Ghidul ISO/IEC 42-1983
Linii directoare pentru acces etapă cu etapă a unui sistem internaţional de certificare
Ed 1 6p Cod C.

Ghidul ISO/IEC 44-1985
Reguli generale pentru a treia parte a schemelor de certificare internaţională ISO sau IEC pentru produse.
Ed 1 13p Cod G.

Ghidul ISO/IEC 48-19846
Linii directoare pentru evaluarea tripartită şi înregistrarea unui sistem de calitate a furnizorului.
Ed 1 9p Cod E.

Ghidul ISO/IEC 53-1988
O cale de acces la utilizarea sistemului de calitate al furnizorului în certificarea tripartită a produselor.
Ed 1 13p Cod G.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ghidul ISO/IEC 56-1989
O cale de acces către o privire de ansamblu a unui organism de certificare asupra propriului său sistem intern de calitate.
Ed 1 4p Cod B.

Ghidul ISO/IEC 57-1991
Linii directoare pentru prezentarea rezultatelor inspecţiei
Ed 1 3p Cod B.

Ghidul ISO/IEC 58-1993
Calibrarea şi testarea sistemelor de acreditare a laboratoarelor - Cerinţe generale pentru operare şi recunoaştere
Ed 1 6p Cod C.

Încă de pe vrema lui Gyton de Morveau, care în 1792 a propus reforme în terminologia chimică, progresul a fost considerabil. În toate acestea, o mare cantitate de muncă ar trebui depusă, dacă ar trebui explicate toate potenţialităţile terminologiilor bune. În consecinţă, utilizarea terminologiilor standardizate ar trebui încurajate nu numai în activitatea de standardizare actuală, dar şi în toate prezentările de date ştiinţifice şi tehnice, aplicaţii, patente, tranzacţii comerciale etc.

În final, importanţa terminologiilor poate fi scoasă în evidenţă probabil refrazând faimoasele cuvinte ale Lordului Kelvin în următoarea manieră:

> *"Adesea am spus că dacă poţi măsura ceea despre ce vorbeşti şi să exprimi în numere însoţite de termeni şi unităţi standardizate, ştii şi poţi spune alte lucruri despre ea, dar dacă nu poţi măsura sau nu o poţi descrie utilizand termeni şi simboluri accepate, cunoştiinţele sunt nesatisfăcătoare. Poate fi începutul cunoaşterii, dar ai insuficienţe în gândirea ta avansată către etapa ştiinţei, oricare ar fi problema".*

2.6.2. Cerinţe pentru standardizarea analizei chimice

Până în acest moment ne-am concentrat eforturile în înţelegerea caracteristicilor benefice ale standardizării în echipă, care are ca scop standardizarea generală a produselor şi serviciilor. Această activitate este caracterizată prin efecte benefice ca: reducerea varietăţii, interschimbare şi disponibilitate (există continuu cantităţi adecvate în stoc). Beneficiile reducerii varietăţii nu sunt limitate la părţi componente, mărimi sau forme; se aplică în acelaşi fel şi la materiale.

În cele ce urmează se va încerca să se descrie ce rol joacă metodele standardizate de testare în analiza chimică.

2.6.2.1. Standardizarea materialelor

Materialele, în general şi materialele noi cu proprietăţi deosebite, în special, joacă un rol tot mai important în industrie şi astfel şi în standardizare. În mod constant sunt dezvoltate multe produse chimice de bază noi, materiale compozite, materiale ceramice şi de construcţie, mase plastice, biomateriale, etc.. Apare ca şi cum reducerea varietăţii în acest domeniu nu poate ţine piept progresului. Poate fi frustrant

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru un fabricant să fie obligat să aleagă dintr-un număr mare de materiale cu specificaţii aproape identice, întocmai cum este agravant pentru producătorul de materiale, care trebuie să apeleze la diversificare, când probabil mai puţin de 10 sortimente diferite ar putea fi adecvate.

. Când materialele sunt standardizate, normal specificaţiile trebuie să enumere datele necesare referitoare la compoziţia chimică şi proprietăţile fizice însoţite de metode de testare adecvate. De asemenea, este necesar să fie stabilite toleranţele admise. Pe de altă parte, se pune întrebarea: cum trebuie utilizat materialul, sau în ce scop nu trebuie standardizat? Toate acestea pot duce la o multitudine de standarde.

Calitatea unui produs, material sau serviciu constă în totalitatea trăsăturilor şi caracteristicilor care contribuie la capacitatea lor de a satisface o necesitate dată. Termenul îmbrăţişează un domeniu larg de înţelesuri: se aplică la performanţele şi încrederea în aplicaţiile practice, siguranţa în utilizare, acurateţea în compoziţia chimică şi multe alte trăsături.

Aşa cum s-a stabilit de multe ori, este esenţial să se ştie exact care dintre caracteristici se intenţionează a fi standardizate când se porneşte un proiect de standardizare. Odată luată decizia, următoarea etapă logică este stabilirea de metode neambigue pentru măsurarea şi testarea acestor caracteristici, incluzând, dacă este adecvat, metoda de samplig.

În stabilirea proprietăţilor proiectelor de standarde, testarea şi sampling-ul sunt aspecte ce trebuie cântărite atent. Ele joacă un rol important: dacă metoda de testare nu este de încredere, standardul este fără valoare deoarece nu poate garanta calitatea.

În dezvoltarea proiectelor de standarde pentru produse, se poate găsi, deci, că multe dintre ele implică teste fizico-chimice şi chimice, cum, de asemenea, au fosat prezentate de către Compendiul NNI (Institutul Olandez de Normalizare), menţionat anterior. Ca şi la celelalte cheltuieli de investiţii (de exemplu, cheltuielile pentru restituirea sau schimbarea procedurilor de inspecţie) şi metodele chimice de testare trebuiesc supuse unei cercetări economice atente înainte de a fi luată vreo decizie referitoare la acceptarea lor. Referiri la unele aspecte economice ale utilizării laboratoarelor chimice au fost făcute atunci când s-a discutat utilizarea metodelor analitice standardizate. Realizarea unor analize chimice de încredere este foarte scumpă în prezent şi costul lor creşte cu creşterea complexităţii produsului. Pentru anumite itemuri, preţul testelor poate fi chiar mai mare decât costul său actual de producţie. Deşi nimic nu poate fi mereu ieftin, sigur merită să fi foarte critic la analiza diferitelor metode prospective şi practicabile, neuitând avantajele automatizării.

Pentru un standard de produs (de exemplu, al unui produs chimic de bază), compoziţia chimică este un aspect obişnuit al standardizării, dar identificarea elementelor şi abundenţa lor relativă, azi este adesea insuficientă. În prezent nu pare neobişnuit ca o caracterizare chimică completă să fie necesară şi în nici un fel acest lucru nu constituie o extindere exagerată. În acest sens, pot fi date câteva exemple: starea de oxidare a elementelor afectează, printre altele, culoarea compusului; în chimia suprafeţelor, toxicitatea unui element poate depinde de starea sa de coordinare; există situaţii în care distribuţia spaţială a elementelor este hotărâtoare ca în metalurgie, când limitarea segregării poate determina ca un element, aflat în stare de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

urme, să exercite efecte majore, cum ar fi coroziunea, în unele procese chimice unde speciile de tranziţie pot juca un rol.

Aceste exemple scot în evidenţă cât de complexe pot fi cerinţele referitoare la testele chimice în standardizarea modernă. Ca o consecinţă, metodele şi instrumentaţia necesare devin tot mai pretenţioase, mai complexe şi, desigur, mai scumpe.

Standardizarea produsului poate fi combinată, în parte, cu standardizarea procesului. Aceasta va aduce aspecte noi. Standardul trebuie, de asemenea, să includă caracterizarea materiilor prime, intermediari, contaminanţi posibili, produşi reziduali, concentraţii în efluenţi, etc. Pare util de remarcat, ca pricipiu general, în producţia chimică, că aspectele de siguranţă trebuiesc luate în considerare cu seriozitate maximă în diferitele faze ale procesului de dezvoltare şi în standardizare. Cerinţele generale de sănătate ca şi protecţia de laborator şi reglarea de mediu, împreună cu rezultatele adecvate ale analizelor de risc (mandatări în planificarea industriei chimice), ar trebui consultate constant.

2.6.2.2. Selectarea metodelor de testare

Înainte de a examina aceste posibilităţi, trebuie să fie luaţi în considerare unii factori de bază. Astfel, în selectarea unei metode chimice de analiză, fie ea pentru standardizare sau pentru un scop de cercetare, pentru utilizarea într-un aranjament contractual normal cumpărător-vânzător sau pentru orice utilizare în rezolvarea unei probleme, există multe lucruri de avut în vedere pentru a obţine succesul.

Caracteristicile necesare unei metode analitice adecvate spre a fi inclusă într-un standard ar fi:

- trebuie să se bazeze pe principii ştiinţifice şi tehnice bine puse la punct;
- trebuie să dispună de sensibilitate, selectivitate, acurateţe şi precizie adecvate;
- trebuie să fie sigură;

În plus, este necesar să posede şi următoarele caracteristici dorite:

- domeniu dinamic de măsurare;
- aplicabilitate în analiza multielement;
- preţ de cost redus şi, uneori, posibilitate;
- rezistenţă (denotă măsura în care o metodă analitică îşi menţine acurateţea şi precizia în ciuda variaţiilor minore de mediu, procedurale şi instrumentale; ea poate fi stabilită prin tehnici statistice);

Dacă o metodă analitică îndeplineşte majoritatea acestor condiţii, ea poate fi luată în considerare. Pentru stabilirea adecvării ei însă pentru o determinare specifică (pentru a servi, de exemplu, ca test de calitate) trebuiesc cunoscute următoarele informaţii:

* precauţii de siguranţă (când se utilizează gaze, produse chimice toxice, etc.);
* felul probei;
* prepararea unei probe pentru măsurare;
* domeniul de aplicabilitate;
* limita de detecţie (sensibilitatea);
* eroarea sistematică;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* interferenţe (efecte de matrice);
* cerinţe de calibrare;
* calificări necesare pentru operare;
* precizie şi acurateţe;
* cerinţe necesare la mediul laboratorului;
* tratamentul rezidiilor;
* direcţii complete pentru utilizarea metodei;
* disponibilitatea serviciului de menţinere şi a proceselor de schimb necesare.

Este necesar să se spună că toate caracteristicile menţionate trebuie să coincidă cu cerinţele măsurării. Adesea este recomandabil ca în etapa de precauţie să se facă măsurări de probă pentru a avea siguranţa aplicabilităţii.

Când se intenţionează aplicarea metodei ca parte a unui sistem automat sau în legătură cu roboţii, unele dintre cerinţe devin mai stringente: mânuirea probei, viteza de reacţie, etc.

În concluzie, se poate spune că stabilirea, în general, a standardelor pare frecvent o sarcină formidabilă de îndeplinit. Atingerea acestui punct în stabilirea metodelor chimice de testare nu schimbă impresia. Uneori este necesar un set de metode de testare pentru a verifica calitatea produsului şi fiecare metodă trebuie aleasă dintr-un număr de metode propuse pentru baza analizei economice.

2.6.2.3. Metode analitice disponibile

În alegerea unei metode chimice de analiză pentru a fi inclusă într-un standard de produs, proces sau serviciu, ca unul sau mai multe aspecte, există următoarele posibilităţi din care să se aleagă:

1) Metode standardizate existente pentru anumite necesităţi;
2) Modificarea metodelor standardizate existente;
3) Metode publicate în literatura ştiinţifică, dar nestandardizate;
4) Dezvoltarea unor metode complet noi pentru anumite necesităţi;

Din păcate nu există prea multe metode standardizate diferite dintre care să se aleagă pentru acelaşi constituent. În schimb, există o gamă largă de metode verificate, cel puţin pentru cei mai obişnuiţi constituenţi, lucru care face mai simplă alegerea.

În ceea ce priveşte prima dintre cele patru opţiuni pentru obţinerea unei metode adecvate pentru un standard, se poate preciza că mai mult de 2000 de metode fizico-chimice sau chimice de testare au fost deja standardizate de către ISO şi continuu se dezvoltă altele noi. Majoritatea metodelor naţionale standardizate sunt la fel de sigure, ca de exemplu metodele ASTM (mai mult de 6000 de încercări) şi AOAC, precum şi acelea publicate de unele dintre organizaţiile internaţionale menţionate anterior.

Metodele analitice de testare ale ISO sunt evaluate, de obicei, prin intermediul experimentelor de standardizare, la care iau parte un număr de laboratoare (nu trebuie să fie confundate aceste experimente cu experimentele de precizie implicate în studiile colaborative).

În schema ierarhiei metodologice, amintită anterior, metoda standardizată a atins stadiul unui procedeu constând din "direcţiile scrise necesare" pentru a le utiliza.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metodele standard dezvoltate de ASTM şi AOAC, sunt în realitate, de asemenea, proceduri standardizate.

Înainte de a începe să se planifice dezvoltarea unei metode noi de testare, primul lucru care trebuie făcut este acela de a studia cataloagele de standarde existente pentru metode potrivite. În acest sens, Compendiul NNI trebuie consultat mai întâi. Dacă căutarea este combinată şi cu căutarea ISO Kwick Index, a World Standards Mutaul Speedy Finder şi cu alte bănci de date computerizate (ISO NET, Standard Response, etc.) majoritatea metodelor importante pot fi trecute în revistă foarte rapid. Într-un caz fericit, aceasta va salva nu doar bani, dar desigur şi mult timp ceea ce constituie şi un avantaj considerabil în sensul că grăbeşte procesul necesar ca produsul să ajungă pe piaţă.

Introducerea unei metode de testare standardizate existente, într-un standard nou este mai simplă: trebuie doar să se facă referire la standardul existent, care, desigur, poate apărea sub formă de "aspect" sau ca "subiect" independent. Pot exista şi obstacole: de exemplu, metoda poate fi scumpă sau facilităţile de laborator necesare nu există. Cu toate acestea, descoperirea unei metode ISO adecvate este considerată adesea ca "o izbândă norocoasă". Se poate să se găsească mai mult decât o metodă standard pentru elementul considerat sau pentru alţi constituenţi. Ca exemplu, există standarde paralele pentru calitatea apei, care pot fi aplicate la diferite tipuri de ape, cum ar fi apa potabilă, apa de ploaie, apa de râu, apa de mare, ape reziduale, etc. Alegerea rezultă apoi şi din adecvarea, dar, chiar şi atunci nu trebuie uitate aspectele economice.

Din nefericire, rar lucrurile sunt aşa de simple. Procesele tehnologice noi sunt adesea bazate pe materiale noi şi controlul calităţii este mai stringent. Apoi, mai sunt înlocuitorii exteriori adesea diferiţi ai materialelor şi părţilor, pe care procedeele sunt obligate să se bizuie într-o măsură tot mai mare. Toate aceste lucruri înseamnă că metodele de testare trebuie îmbunătăţite, "întrucât cele vechi nu se supun cerinţelor de îmbunătăţire". Astăzi, automatizarea joacă un rol dominant în acest domeniu, influenţând producţia şi, în consecinţă, testarea. Din aceste motive, metodele de testare standardizate, care să se potrivească exact nu se găsesc oricând, iar cel ce face standardizarea, adesea trebuie să se rezume la una din alternativele 2-4, care înseamnă considerabil mai multă muncă. Cea mai uşoară soluţie este alternativa 2, când se cer doar modificări minore, cum ar fi o schimbare mică în tratamentul probei sau în domeniul de măsură. Încrederea metodei nu este diminuată prea mult de aceste ajustări, dar, pe de altă parte, metoda este "una nouă" şi trebuie standardizată corespunzător rutinei.

Opţiunile "brute 3 şi 4", sunt adesea consumatoare de timp şi, de obicei, variaţiile scumpe, dar, din nefericire, sunt printre acelea de care, cel care face standardizarea este, mult prea des, forţat să se apuce.

Este în afara scopului acestei lucrări de a intra mai profund în procesele creatoare şi inovatoare din domeniul chimiei analitice. O descriere a metodelor analitice pentru o mare parte a celor peste 7 milioane de substanţe chimice înregistrate de CAS (Chemical Abstract Service) poate fi găsită în literatura de specialitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oricum, trebuie precizat că o metodă analitică poate fi considerată în esență inutilă până în momentul în care caracteristicile sale operaționale au fost evaluate și definite precis, adică, în cele din urmă trebuie standardizată și, în unele cazuri, chiar "armonizată", așa cum se va arăta în continuare.

Transferarea unei metode chimice din mediul său chimic "pur" la confuzia matricei, a adevăratei vieți, poate fi o provocare reală. Aceleași fenomene sunt adesea experimentate în dezvoltarea unor metode noi, începând de la linia de "pornire".

Încheind această secțiune vom sublinia două puncte de vedere finale referitoare la dezvoltarea și stabilirea metodelor chimice de testare a standardelor de produse:

Mai întâi, noua metodă de testare poate fi dezvoltată fie ca standard independent, fie incorporată în noul standard. Costul pentru prepararea acestora este același, dar revizuirea unui document mare este mult mai costisitoare și astfel că ultimul mod este descurajat.

În al doilea rând, chiar dacă discuția s-a axat pe produse standard de companie, este recomandabil ca formatul ISO să fie utilizat în întocmirea documentelor standard.

Adaptarea formei standard ISO a cerințelor asigură:

- ca nici un punct important să fie omis;
- ca diferitele itemuri de informații care trebuiesc induse să fie date mereu în aceeași ordine;
- ca orice propoziție dorită să fie găsită rapid, oricare ar fi scopul sau originea standardului.

În final, adaptarea formatului internațional pentru standarde de companie facilitează utilizarea lor în cooperări naționale și internaționale standard.

2.6.2.4. Metode primare de măsurare în analiza chimică

Odată cu creșterea globalizării activităților umane, compatibilitatea (mai precis echivalența metodologică) a rezultatelor măsurării a devenit un articol important. Compatibilitatea implică trasabilitatea la o referință comună în întreaga lume. Comparabilitatea necesită trasabilitatea rezultatelor măsurării la unități SI, singurul cadru de referințe acceptat general. Acest lucru este, de asemenea, valabil pentru măsurări chimice (măsurări pentru determinarea compoziției chimice) cu atât mai mult cu cât activitățile de-a lungul granițelor în protecția mediului, sănătate și comerț se bazează pe rezultate analitice credibile și, astfel, acceptate.

Trasabilitatea la unitățile SI este realizată prin metode primare de măsurare. Metodele primare potrivesc realizarea unei unități SI cu definiția sa sau, cu alte cuvinte, valoarea unui standard de măsură primar a unei cantități fizice este determinată utilizând o metodă primară. Aceasta este o aplicație uzuală a unei metode primare în metrologie, în general, în lanțul trasabilității de top. Dar, de asemenea, poate fi utilizată pentru a potrivi direct un domeniu de măsurare la unitatea corespunzătoare, în cel mai scurt mod posibil.

Comitetul Consultativ pentru Cantitatea de Materie (CCQM), noul organism metrologic sub Convenția Metrului, care este responsabil de toate articolele legate de acuratețea măsurărilor chimice și trasabilitate la unitățile SI, a dat recent o definiție a metodei primare de măsură [43, 44]. Aceasta este: "O metodă de măsură primară este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metoda care având cele mai înalte calităţi metrologice, a cărei operare este descrisă şi înţeleasă complet, pentru care poate fi scrisă o afirmaţie completă de incertitudine în termenii unităţilor SI şi deci, ale cărei rezultate sunt acceptate fără referire la un standard al calităţii de măsurat."

Afirmaţia că rezultatul unei metode de măsurare primară este acceptat fără referire la un standard al calităţii de măsurat, este interpretată de CCQM în sensul că pentru o cantitate dată, X, ecuaţia ce descrie metoda de măsurare nu trebuie să includă vreo funcţie necunsocută X de mărime semnificativă. Determinarea lui X în termenii unei valori de referinţă X_{ref}, determinată însuşi printr-o metodă primară, nu idealizează metoda ca fiind primară.

Un exemplu de metodă care nu este invalidată ca o metodă primară prin utilizarea unei valori de referinţă a aceleaşi cantităţi este măsurarea temperaturii cu ajutorul unui termometru cu radiaţie spectrală, în care se face uz de o valoare de referinţă determinată cu un termometru cu gaz [45]. Valoarea de măsurat este legată de valoarea de referinţă (determinată însăşi printr-o metodă primară), via ecuaţia lui Planck, care descrie complet operarea termometrului cu radiaţie.

Evident, astfel de cazuri de calculabilitate completă sunt rare în analiza chimică. Desigur, determinarea empirică a funcţiei de măsurare pentru calibrare, este modul cel mai obişnuit. Oricum, există metode analitice care posedă potenţialul de a fi metode primare. Acestea sunt, de exemplu, gravimetria, titrimetria, coulometria şi spectrometria de masă cu diluţie izotopică conform unei propuneri a CCQM.

Termenii "definitiv" sau "absolut" sunt adesea utilizaţi pentru a caracteriza metoda în analiza chimică care îndeplineşte cerinţele de bază ale unei metode primare, conform definiţiei CCQM. Ceea ce adaugă această definiţie este ca metoda să fie de cea mai înaltă calitate metrologică. Aceasta înseamnă că trebuie să dea rezultate cu cea mai mică incertitudine ce poate fi obţinută într-un anumit domeniu de măsurare, de asemenea cu validitatea pe termen lung. A fi definitivă sau absolută este, într-un fel capacitatea unei metode de a fi una primară. Avantajul definiţiei CCQM este acela că este mai generală şi nu conţine termeni care trebuiesc definiţi.

În cele ce urmează, vor fi evaluate metode existente referitor la capacitatea lor de a fi metode primare.

(1) GRAVIMETRIA. O analiză gravimetrică este efectuată, de obicei, conform următorului principiu: analitul de determinat este separat de probă într-o formă cântăribilă (de exemplu, prin precipitare) şi masa sa sau cantitatea de substanţă se calculează din masa compusului cântărit a cărui compoziţie stoichiometrică trebuie cunoscută exact. Ecuaţia măsurării este foarte simplă:

$$m_a = f \cdot m_W \qquad (2\text{-}1)$$

unde m_a este masa de analit şi m_W masa compusului cântărit.

Factorul f depinde doar de masele atomice relative medii, care, de obicei, sunt cunoscute cu suficientă acurateţe. În majoritatea cazurilor, rezultatul final dorit nu este masa analitului dintr-o probă dată, ci cantităţi derivate, ca fracţia de masă sau concentraţia. Calcularea unor astfel de cantităţi din masa iniţial măsurată este, de obicei, un proces simplu. Evident, gravimetria este descrisă şi înţeleasă complet

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(pentru probleme de imperfecţiuni vezi în continuare) şi nu este necesar nici-un standard al cantităţii, de exemplu, un material de referinţă de compoziţie cunoscută.

În acest context, standardul de masă necesar pentru calibrarea balanţei este un standard general şi nu este considerat un standard general pentru rezolvarea scopului analitic, chiar dacă masa analitului este rezultatul final. Este masa unei specii chimice distincte care trebuie determinată, nu o masă în general.

O altă cerinţă pentru ca o metodă să fie primară este cunoaşterea completă a incertitudinii rezultatelor acesteia. Incertitudinea analizelor gravimetrice este, de cele mai multe ori, cauzată de imperfecţiunile realizării practice a metodei. Separările chimice nu sunt niciodată complete. În cazul reacţiilor de precipitare o parte din substanţa de cântărit este mereu în filtrat datorită solubilităţii, chiar dacă extrem de mică, şi o parte mică din precipitatul cântărit nu aparţine substanţei de interes dar este formată din alte substanţe coprecipitate. Volatilizarea substanţelor în etapa finală de generare a compusului de cântărit este o altă imperfecţiune. Aceste deviaţii de la comportarea ideală sunt, de obicei, mici şi pot fi corectate prin utilizarea unor metode instrumentale sensibile bine cunoscute [46].

O altă contribuţie posibilă la incertitudine, care trebuie luată în considerare, este dacă există dubii că reacţia are loc stoechiometric, după cum se prevede. Investigaţii experimentale amănunţite pot clarifica această problemă. Deoarece gravimetria, ca metodă clasică a fost deja utilizată de mult timp, un număr mare de reacţii chimice bine caracterizate sunt disponibile.

Dacă este disponibil destul timp, material şi echipament de măsurare, corecţiile pot fi determinate cu acurateţe suficientă spre a stabili complet o incertitudine la cel mai înalt nivel de calitate metrologică. Etapele de cântărire (determinarea masei iniţiale a probei, determinarea masei produsului de reacţie) contribuie, de obicei, cu componente minore de incertitudine. O corecţie importantă mereu necesară este corecţia de forţă ascensională (arhimedică) a aerului. Datele de intrare în factorul f din ecuaţia (2-1), masele atomice, sunt de obicei, destul de exacte. În puţine cazuri, ca de exemplu la Pb unde compoziţia izotopică variază considerabil în conformitate cu originea materialului şi măreşte incertitudinea masei atomice, f poate avea o contribuţie considerabilă la incertitudine. Au fost atinse incertitudini standard sub 10^{-4} [47]. În general, poate fi prevăzut dacă metoda este utilizată într-un mod metrologic corect şi la capacitatea sa totală. Deci, gravimetria, este utilizată pentru certificarea materialelor de referinţă trasabile la SI pentru chimia anorganică.

Uneori este avantajos să se utilizeze gravimetria într-un mod "invers". În locul descompunerii probei se sintetizează o probă de referinţă de compoziţie similară prin amestecarea unor cantităţi cunoscute de substanţă a unor componenţi puri, şi se compară cu proba, utilizând o tehnică instrumentală adecvată. De exemplu, acest procedeu este larg utilizat în analiza de gaze. De asemenea, este aplicabil în alte domenii de analiză [48] dacă componenţii probei sunt cunoscuţi şi există în formă pură şi dacă se pot prepara amestecuri omogene.

Acest tip de gravimetrie, adică prepararea probei de referinţă prin cântărire este, de asemenea, o metodă primară dacă se utilizează la cel mai înalt nivel metrologic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În schimb, majoritatea tipurilor de metode analitice instrumentale nu se numără printre metodele primare, chiar dacă au precizie ridicată. În analiza instrumentală, un semnal este produs, de obicei, ca răspuns la concentraţia analitului, utilizând un efect de măsurare adecvat şi comparând cu semnalul produs de un material de referinţă de compoziţie cunoscută supus aceluiaşi procedeu. Dând răspunsuri liniare cu aceeaşi pantă, raportul celor două semnale poate fi utilizat la calcularea concentraţiei de analit. În general, nu se poate da nici o ecuaţie a măsurării. Orice încercare de a formula o expresie matematică care să descrie semnalul, de exemplu, un spectru de emisie atomică ca o funcţie de cantitatea de măsurat, arată că este necesară o mai bună cunoaştere a proceselor, de obicei, complicate implicate. Singurul mod este determinarea empirică a acestei relaţii, adică curba de calibrare. În acest mod, sunt efectuate marea majoritate a analizelor chimice, bazându-se pe precizia ridicată, viteza mare, sensibilitatea înaltă şi versatilitatea tehnicilor instrumentale moderne. Oricum, acurateţea poate fi realizată doar prin calibrarea unor astfel de metode secundare cu standarde, îndeplinind cerinţa importantă ca semnalul datorat acestora să aibă aceeaşi parametrii ai curbei de calibrare ca şi semnalul datorat analitului din probă. Adesea această cerinţă nu este independentă şi este cunoscută ca "efect de matrice".

(2) TITRIMETRIA. În titrimetrie, analitul este determinat prin măsurarea volumului de echivalenţă al soluţiei de titrant cu concentraţie cunoscută. Ca şi în cazul gravimetriei, o condiţie importantă pentru aplicarea metodei este ca reacţia chimică utilizată pentru determinare să se producă complet stoechiometric. Se cunoaşte un număr mare de astfel de reacţii. O trăsătură caracteristică a titrimetriei este că se obţin direct cantităţile de substanţă.

Ecuaţia măsurării este:

$$n_a = V_e \cdot C_t \qquad (2\text{-}2)$$

unde n_a este cantitatea de substaţă de analit şi V_e şi C_t sunt volumul şi respectiv concentraţia titrantului. Titrimetria este strâns legată de gravimetrie întrucât C_t se cunoaşte din prepararea gravimetrică. Evident, metoda este complet descrisă şi înţeleasă. Rezultatul pentru n_a este utilizat, în general, pentru a calcula compoziţia cantitativă a probei originale, de exemplu, concentraţia de analit. Nu este necesar un standard al compoziţiei cantitative. Standardele necesare sunt cele pentru masă şi volum. Deci cerinţele de bază pentru o metodă primară sunt îndeplinite. Nu trebuie pierdut din vedere faptul că ultimele puncte de referinţă ale titrimetriei sunt substanţe de înaltă puritate, şi anume, cele din care se prepară soluţiile şi titrantul. Oricum, acestea nu invalidează titrimetria ca potenţială metodă primară, deoarece ele pot fi titrate în acelaşi mod ca valoarea de referinţă din exemplul sus menţionat de la termometre.

Referitor la incertitudine, se aplică aceleaşi consideraţii ca în gravimetrie. O eroare tipică în titrimetrie este asociată cu determinarea punctului de echivalenţă. Pentru aceasta şi pentru alte erori, trebuie făcute corecţii cu metode auxiliare, a căror acurateţe depinde de efortul investit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Incertitudini standard relative combinate sub 10^{-3} pot fi atinse dacă metoda este utilizată la capacitatea sa metrologică totală. De asemenea, titrimetria este folosită la certificarea materialelor de referinţă SI trasabile.

(3) COULOMETRIA. Coulometria este o metodă primară importantă a analizei chimice. Cantităţile de substanţă sunt determinate direct prin măsurarea cantităţii de sarcină electrică şi a timpului într-o reacţie chimică. Nu este necesară vreo referinţă la substanţele specifice pure. Aceasta se obţine cu aceeaşi acurateţe cu care se determină constanta lui Faraday. Valoarea cantităţii de sarcină electrică, F=96485,31 (1±0,3 10^{-6}) C mol^{-1}, este destul de exactă pentru orice determinare coulometrică. Ecuaţia generală de măsurare este:

$$n_a = \frac{1}{zF}\int i dt \qquad (2\text{-}3)$$

unde z este numărul de electroni schimbaţi per unitatea de reacţie, i este intensitatea curentului electric, iar t este timpul. Metoda este complet descrisă teoretic şi înţeleasă. Sunt necesare standarde ale intensităţii curentului electric, masei şi timpului, dar nu şi standarde ale cantităţii de determinat. Rezultatul pentru n_a este folosit pentru determinarea compoziţiei cantitative dorite.

Un prerechizitoriu important este acela că sarcina electrică măsurată provine doar din reacţia chimică considerată; nu trebuie să aibă loc alte procese care să contribuie la curentul electric de electroliză. Aceasta restrânge aplicarea metodei la sisteme simple, de exemplu, determinarea purităţii substanţelor.

Coulometria, în analiza chimică, este efectuată în principal în două variante: coulometria la intensitate constantă a curentului şi coulometria la poteţial constant. Titrarea coulometrică este cel mai adesea utilizată ca un tip de implementare cu electroni servind ca titrant.

Cu această metodă, de asemenea, acurateţea este limitată datorită imperfecţiunilor de realizare practică. Una dintre ele a fost deja menţionată: reacţiile secundare nedorite. Limitările datorate măsurării probelor sunt similare celor din gravimetrie şi titrimetrie. Ca şi în ultimul caz, problema detecţiei punctului final este, de asemenea, implicată în titrarea coulometrică. Măsurările de potenţial electric utilizând electrozi auxiliari sunt aplicate, de obicei. Din nou, erorile pot fi corectate prin utilizarea de metode sensibile care nu necesită să fie însă şi primare. Incertitudini standard combinate de $2 \cdot 10^{-5}$ pot fi atinse cu ajutorul titrării coulometrice la intensitate a curentului constantă.

Principalul domeniu de aplicaţie este determinarea directă a purităţii substanţei utilizate ca referinţă de înalt nivel. Spre deosebire de calea obişnuită de determinare a purităţii prin însumarea impurităţilor, cu ajutorul coulometriei se determină direct abundenţa substanţei însăşi, indiferent de cantitatea şi tipul de impurităţi. Nu există nici o îndoială că coulometriua este o metodă primară a analizei chimice.

(4) SPECTROMETRIA DE MASĂ CU DILUŢIE IZOTOPICĂ (IDMS)

IDMS este o versiune specială a unei metode suplimentare în care, cantitatea cunoscută de substanţă analit adăugată, aşa numitul adaos, este analitul pur într-o compoziţie izotopică diferită. Cantitatea de substanţă analit ce trebuie determinată, este legată de cantitatea cunoscută de substanţă adăugată, via unei ecuaţii de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

măsurare, conținând doar rapoarte ale abundenței izotopilor (rapoarte ale cantităților de izotopi ai substanței), care pot fi măsurate cu mare acuratețe prin spectrometrie de masă.

În detaliu, o cantitate cunoscută de substanță este adăugată probei înainte de a începe orice tratament chimic. Trebuie avută grijă să fie atins echilibrul complet, adică să fie atinsă aceeași distribuție izotopică în fiecare adaos de analit dacă sunt mai mult de una. Datorită asemănării mari a izotopilor, abundența acestora nu se modifică pe parcursul întregii proceduri de tratament chimic care este necesară, incluzând procesul spectrometric de masă, chiar dacă regăsirea substanței nu este completă în etapele intermediare.

În cele ce urmează se ia în considerare un exemplu din analiza anorganică, de determinare a unui element. Pentru simplitatea descrierii, se presupune că elementul este constituit doar din doi izotopi. Trebuie determinat raportul de abundență al acestor izotopi ai elemetului, acesta constituind, de fapt, cheia analizei. Acest raport de abundență (egal cu raportul cantității de substanță izotopică într-o anumită porțiune de substanță) este măsurat cu un spectrometru de masă în (1) proba originală; (2) în adaos; și (3) în amestecul de probă și adaos, după același pretratament în toate cazurile.

Ecuația de măsurare este:

$$n_a = \frac{(R_s - R_m)(1 + R_a)}{(R_m - R_a)(1 + R_s)} n_s \qquad (2\text{-}4)$$

unde n_a și n_s sunt cantitățile de substanță, de analit și, respectiv, de adaos; R_a, R_s și R_m sunt rapoartele abundențelor izotopice ale celor doi izotopi în probă, în adaos și în amestec. Extinderea considerației la cazul general al elementelor multi-izotopice este simplă. În toate cazurile, se măsoară raportul abundenței a doi izotopi, elementul analizat trebuind să aibă cel puțin doi izotopi.

Metoda este complet descrisă și înțeleasă pe baza unei ecuații de măsurare care poate fi scrisă explicit. Măsurarea este, evident, bazată pe un alt material: adaosul care este utilizat ca referință. Oricum, acest lucru nu invalidează IDMS ca o metodă potențial primară, și anume, la fel ca în gravimetrie, și cantitatea de substanță adăugată poate fi calculată cu ajutorul unei ecuații implicit cunoscute. Situația este similară termometrului menționat anterior.

Cu ajutorul unui spectrometru ideal, cunoașterea valorilor R din ecuația (2-4) poate fi luată drept o garanție, deoarece, datorită comportării fizice și chimice foarte asemănătoare a izotopilor, raportul măsurat al intensităților izotopice va fi practic egal cu abundența izotopilor. Desigur, această aproximare nu este valabilă pentru elemente diferite cum sunt, printre altele, cele cu potențiale de ionizare diferite. Comportarea neideală a spectrometrelor de masă reale constă, de exemplu, într-o eroare de masă (dependența semnalului de masă), chiar dacă izotopii sunt apropiați pe scala maselor. Astfel de abateri de la idealitate pot, în general, să fie corectate utilizând metode auxiliare. Aceasta nu devalorizează metoda dar îi limitează acuratețea.

Acuratețea atinsă în rezultatul analitic depinde de tipul spectrometrului de masă (mai precis, de tipul de ionizare și de separare de masă utilizate). Proprietățile spectrometrului de masă trebuie să fie stabile și exact cunoscute, astfel încât să poată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fi aplicate corecţii adecvate. Acurateţea procedurii analitice totale este limitată, de obicei, de incertitudinea componenţilor asociată cu pretratamentul probei (în particular, dacă sunt implicate multe etape). În general, IDMS dă rezultate mult mai exacte decât alte metode având acelaşi grad de dificultate analitică. Datorită insensibilităţii faţă de pierderile de substanţă în etapa de pretratament al probei, IDMS prezintă superioritate în problemele analitice în care sunt implicate matrici complexe. Acest lucru face ca IDMS să fie versatilă, ea reţinând în acelaşi timp acurateţea ridicată comparativ cu cele obţinute în gravimetrie şi titrimetrie.

După aceste afirmaţii se poate concluziona, în final, că IDMS poate fi utilizată în varianta în care capacitatea primară nu este complet utilizată. Acest lucru poate fi avantajos, de exemplu, dacă adaosul nu este complet caracterizat, dar în schimb este disponibilă o substanţă de înaltă puritate care poate fi utilizată în laborator ca standard. Într-un astfel de caz adaosul este utilizat, în esenţă, ca un indicator şi analitul este determinat interactiv [49]. În analiza organică, aplicarea IDMS se bazează cel mai mult pe compuşi deuteraţi sau marcaţi cu ^{13}C, ca adaosuri. Datorită separării de masă a ^{13}C şi ^{12}C în particular, D şi H, comparativ cu, de exemplu, ^{206}Pb şi ^{208}Pb, diferenţele în comportarea substanţelor izotopice sunt mai probabil de a apărea, necesitând astfel corecţii mai mari asociate cu incertitudini mai mari.

O versiune specială a IDMS în analiza organică care include o etapă de combustie convertind analitul şi adaosul într-un amestec de $^{13}CO_2$ şi $^{12}CO_2$, care apoi este analizat utilizând un spectrometru de masă dedicat, se poate prevedea că prezintă rezultate optime.

(5) ALTE METODE. Metodele care utilizează proprietăţile coligative, ca scăderea punctului de îngheţ şi creşterea punctului de fierbere, pentru determinarea cantităţii de substanţă au, în principiu, disponibilitatea de a fi metode primare. Cel puţincerinţele de bază sunt îndeplinite. Dacă se poate atinge o calitate metrologică superioară, depinde de rezultatele investigaţiilor efectuate curent. Spectrometria optică de absorbţie este, de asemenea, o metodă primară. Ecuaţia măsurării:

$$t(l)=\exp[-k(l)cl] \qquad (2\text{-}5)$$

numită adesea legea Lambert-Beer, este valabilă în anumite condiţii. Cu cât concentraţia centrilor absorbanţi (de exemplu, molecule) în drumul optic este mai mare şi cu cât este mai îngustă lăţimea benzii de observare comparativ cu lungimea caracteristicii de absorbţie (de exemplu linie sau bandă spectrală) a substanţei de determinat, cu atât mai bine sunt îndeplinite aceste condiţii. În ecuaţia (2-5), t(l) este transmitanţa mediului optic omogen, c este concentraţia analitului de determinat, k(l) este coeficientul de absorbţie legat de concentraţie, l - lungimea drumului optic de absorbţie. Dacă k(l) se cunoaşte cu o incertitudine cunoscută mică din măsurări primare independente, spectrometria optică de absorbţie îndeplineşte cerinţele de bază ale unei metode primare. Incertitudinea totală atinsă depinde de perfecţiunea cu care ecuaţia (2-5) poate fi realizată în practică. Cerinţe importante sunt: cunoaşterea exactă a lungimii optice efective l şi simetria completă între cele două măsurări de putere radiantă constituind t(l), şi anume cea cu proba absorbantă şi cea fără probă absorbantă în drumul optic. Cerinţa de simetrie înseamnă că trebuie să fie posibilă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimbarea probei cu mediul neabsorbant menținând constante toate celelalte condiții. Aceasta este o condiție foarte pretențioasă.

O aplicație importantă a spectrometriei optice de absorbție este determinarea ozonului în aer şi în atmosferă utilizând absorbția optică în domeniul UV. Aici se poate considera că ecuația (2-5) este aplicabilă (concentrații foarte mici, între 1 şi 10 mmol/m^3, bandă de absorbție îngustă datorită utilizării liniei de emisie de la 254 nm a Hg, banda de absorbție largă a ozonului în UV cu maxim la 255 nm) şi coeficientul de absorbție este cunoscut, cel puțin ca valoare reală convențională.

Instrumentația de măsurare pentru determinarea ozonului a atins un grad mare de sofisticare. Datorită reactivității sale mari, ozonul prezintă probleme speciale de mânuire chiar şi în acest domeniu scăzut de concentrații, astfel încât este greu de utilizat spectrometria optică de absorbție, fiind o metodă primară în principiu, la capacitatea sa întreagă în acest caz.

(6) Stabilirea trasabilității măsurărilor chimice față de unitățile SI utilizând metode primare.

Aşa cum s-a menționat anterior, metodele de măsurare primare servesc importantului scop de stabilire a trasabilității rezultatelor măsurărilor tuturor tipurilor de cantități fizice față de unitățile SI corespunzătoare. Rezultatele măsurărilor chimice în particular, pot fi făcute trasabile față de unitățile SI corespunzătoare utilizând metodele primare descrise anterior pentru a lega referințele intermediare cu unități SI. Referitor la astfel de puncte de referință tehnicile instrumentale analitice sunt calibrate şi sunt astăzi cel mai utilizate pentru efectuarea analizelor chimice la nivelul de lucru, datorită sensibilității lor înalte, vitezei, versatilității şi preciziei şi, deci, a avantajului prețului de cost, dar care, ele însele, nu sunt, de obicei, metode primare. În acest mod, un sistem de trasabilitate poate fi format, cel puțin pentru cele mai importante scopuri ale măsurării analitice. Figura 2.2. prezintă cum poate fi realizat acest țel. În această figură se disting 4 căi. Pornind de la partea stângă, materialele de referință ale compoziției chimice sunt prezentate ca puncte intermediare de referință. Metodele de referință sunt cel mai frecvent utilizate ca standarde de măsură în analiza chimică.

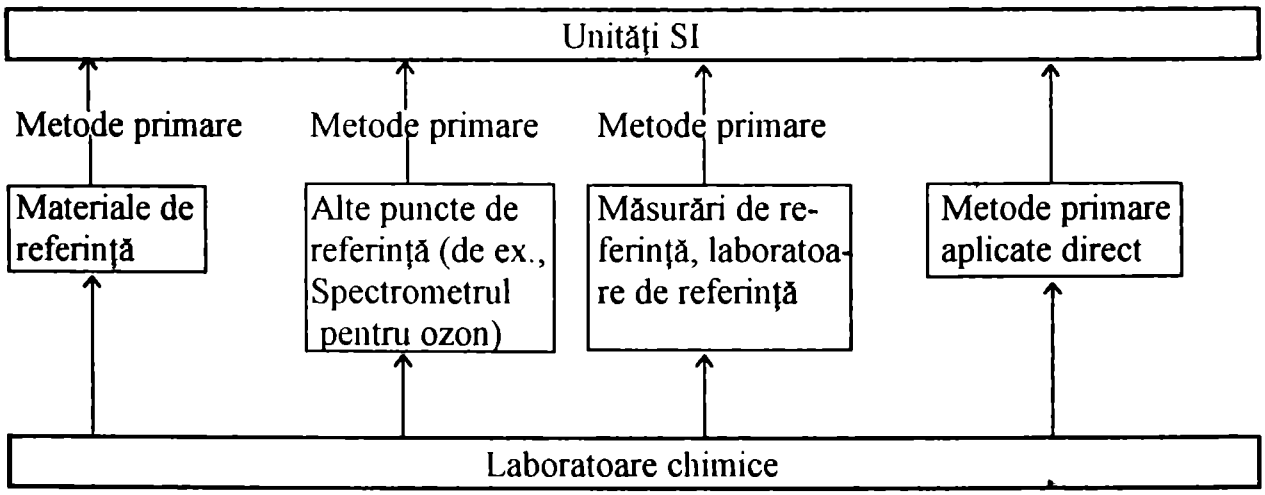


Figura 2.2. - Căi posibile de realizare a trasabilității măsurărilor chimice la unitățile SI utilizând metodele primare şi punctele de referință intermediare [43].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă ele sunt legate de unităţile SI, cu compoziţia cantitativă corespunzătoare, prin intermediul metodelor primare şi în acelaşi timp se potriveşte suficient cu matricea probei, lanţul trasabilităţii este complet. Pentru multe scopuri ale măsurării analitice, comparabilitatea locală sau sectorială este suficientă. Desigur, în astfel de cazuri, trasabilitatea la SI nu este necesară şi materialele de referinţă bazate pe valori de consens, de exemplu, pot fi utilizate ca punct de referinţă. Pe lângă nepotrivirea matricei, menţionată anterior, sunt fixate limite datorită instabilităţii substanţelor, caz în care nu pot fi preparate materiale de referinţă.

Alte standarde de măsurare, de exemplu în forma dispozitivelor de măsură (incluzând procedurile), care pot furniza sau reproduce compoziţii chimice cu mare acurateţe pot fi utilizate ca puncte intermediare de referinţă în astfel de cazuri. Spectrometrul pentru ozon menţionat anterior este dat ca exemplu în a doua cale din figura 2.2. Dispozitivele de generare a gazelor cu calibrare dinamică bazate pe metode primare de măsurare în flux sunt un alt exemplu. Laboratoare de referinţă specializate pentru scopuri distincte de măsurare şi însăşi trasabile la unităţile SI via metode primare servesc ca puncte de referinţă intermediare în a treia cale de trasabilitate. Datorită marii complexităţi a multor scopuri de măsurare chimică, laboratoarele specializate vor juca un rol crescător în importanţă ca punct de referinţă. În chimia clinică, de exemplu, laboratoarele de referinţă pentru mulţi măsuranţi analitici au fost stabilite cu mult timp în urmă. Trasabilitatea la unităţile SI, cel puţin pe analiţi bine definiţi, este de importanţă particulară şi este gândită tot mai mult de aceste laboratoare.

În final, a patra cale exemplifică cazuri în care un laborator chimic (în domeniu) este capabil să stabilească o legătură directă între unităţile SI utilizând o metodă primară pentru o anumită problemă de măsurare chimică. Desigur, aceasta nu este aplicaţia uzuală a unei metode primare. Metodele primare vor fi rezervate în principal pentru a lega puncte de referinţă de unităţile SI (de exemplu, materiale de referinţă), furnizând astfel accesul către unităţile SI pentru nivelul de lucru într-un mod convenabil şi economic, conform cu principiul divizării unui laborator. Aplicarea directă a metodelor primare este deschisă, oricum, pentru fiecare laborator bine echipat şi experimentat.

2.6.3. Standardizarea, sampling-ul şi asigurarea calităţii

Desemnarea laboratorului analitic de testare ca o cutie neagră (black-box) cu două interfeţe cu lumea exterioară conduce la unele idei şi întrebări interesante. Astfel, input-ul prin una din feţe este constituit din fluxul unei probe de analizat, în timp ce, prin cealaltă faţă, iese spre output informaţia sau rezultatul analizei.

În discuţiile anterioare, interesul a fost focalizat, în principal, asupra a ceea ce se întâmplă în cutia neagră sau, cu alte cuvinte, asupra a cât de bine merge "maşina". Adesea noi avem în minte metodele adecvate pentru testarea caracteristicilor unui produs - şi adesea procesul pe care se bazează - cum ar fi declararea dezvoltării scopurilor standardizării. Cu toate acestea, nu ne-am ocupat cu probleme de sampling sau cu probleme legate de proba de analizat, nu ne-am gândit nici la măsurările ce trebuiesc efectuate în vederea menţinerii calităţii input-ului în funcţionarea de lungă durată. Întrucât atât calitatea input-ului cât şi calitatea cutiei negre afectează puternic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

calitatea output-ului sau rezultatele analizei, ne vom întoarce acum la programele de sampling şi la asigurarea calităţii programelor necesare în funcţionarea laboratoarelor de testare de înaltă calitate.

2.6.3.1. Calitatea probei

Instrumente defecte şi neadecvate, calibrări necorespunzătoare, reactivi de slabă calitate sau contaminaţi, metode părtinitoare, erori făcute de analist, etc. sunt cauze ale rezultatelor slabe în analizele chimice. Oricum, majoritatea acestor surse de erori pot fi găsite şi corectate prin utilizarea blancurilor, standardelor interne de măsuare, materiale de referinţă şi probe de referinţă. Cutia neagră poate fi deci ajutată.

Problema cauzată de o probă nevalabilă este opusul: nu poate fi corectată prin blancuri sau prin oricare din celelalte remedii. Chiar dacă cutia neagră operează perfect, rezultatul analizei nu furnizează informaţiile dorite.

Dacă un produs este testat conform standardelor adecvate, dar probele pentru teste nu au fost obţinute corespunzător, rezultatele pot indica faptul că procesul trebuie respins, chiar dacă în realitate satisface cerinţele standardului sau produsele pot fi aprobate pentru vânzare în ciuda faptului că aspectele de calitate nu se află în marjele de încredere, dar tot timpul cutia neagră funcţionează bine.

Punctul de vedere realizat aici ar fi că siguranţa oricărei măsurări analitice îşi are baza în calitatea probei, după cum a fost subliniat de către Kratochvil şi Taylor în excelentul lor raport despre sampling. O înţelegere clară a întregului proces de sampling este esenţială. Mult prea des, o probă corectă este sigură în întregime, în timp ce mult timp şi efort sunt cheltuite pentru obţinerea unui rezultat corect. Chimistul analist poate nota doar rezultatele obţinute pe un anumit specimen test la momentul analizei. Informaţiile necesare sau dorite pot fi distorsionate datorită incertitudinilor în procesul de sampling, în pretratarea probei înaintea analizei sau în conservarea şi depozitarea probei.

După cum s-a afirmat anterior, analiza poate fi costisitoare ca timp şi bani; de aceea, este practic pentru chimistul analist să cunoască trecutul cantităţii mici de material care îi este adesea prezentat. Acesta îşi poate permite să decidă dacă să se efectueze sau nu determinarea sau să respingă proba şi să ceară înlocuirea. Din nefericire, se poate spune că o atenţie prea mică este acordată operaţiilor de sampling. Destul de paradoxal, sampling-ul este mai bine dezvoltat în industrie decât în cercetare. În cursurile universitare de chimie analitică, de obicei, studenţilor li se dau probe de analizat. Pe parcursul practicii lor, ei adesea nu au ocazia să ia probă! Aceste neajunsuri, pot afecta , cel puţin parţial, atitudinea predominantă care dezvăluie un anumit grad de ignoranţă referitor la sampling-ul adecvat. În cercetare şi chiar în industria chimică, chimiştii sunt tentaţi să folosească sampling-ul "înhăţat", presupunând că materialul este omogen în domeniul acurateţei dorite a rezultatelor experimentale.

De asemenea, planul de sampling este considerat aşa de sărac încât să facă legătura analizei chimice cu populaţia de la care proba a fost luată nesigur.

În sampling, ca şi în oricare altă activitate ştiinţifică, o terminologie aprobată este destul de utilă, în particular, când se lucrează în domeniul standardizării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

internaţionale. Când se începe planificarea unui procedeu de testare, este rentabil să se răsfoiască vocabulare, cum ar fi vocabularul ISO intitulat "Vocabularul termenilor utilizaţi în metodologia analitică şi de sampling" la care s-a făcut referire anterior. Unii dintre autorii de articole referitoare la statistică şi sampling prezintă versiunile lor proprii, dar acestea nu conţin definiţii foarte diferite comparativ cu "proba" de mai sus.

În legătură cu planul de sampling, ar trebui menţionaţi câţiva factori de interes general, şi anume:

- numărul probelor necesare pentru a obţine o siguranţă satisfăcătoare a rezultatului final este, desigur, crucial.

- relaţia dintre valoarea produsului, costul testului şi costul sampling-ului trebuie luată în considerare. Teste scumpe nu vor fi folosite pentru un număr mare de probe de material sau pe un produs de valoare scăzută decât dacă este absolut necesar.

- utilizarea finală a produsului are o valoare decisivă asupra sampling-ului. Astfel, o parte de motor sau material care este utilizată într-o secţiune vitală dintr-un avion poate fi identică cu una utilizată într-un utilaj industrial, dar un plan de sampling mult mai stringent este esenţial pentru prima. Există şi alte exemple: oxigen şi alte gaze utilizate în spitale comparativ cu cele de uz industrial; produsele chimice utilizate ca reactivi chimici comparativ cu cei utilizaţi în producţia normală; oţel utilizat în reactoarele nucleare comparativ cu cel utilizat în construcţii obişnuite, etc.

- natura materialului de testat are un impact apreciabil asupra tehnicilor de sampling, ca de altfel şi starea fizică.

- eterogenitatea, stratificarea şi mărimea particulelor sunt variabile legate de sampling-ul solidelor. La amestecuri de pudre, segregrarea poate fi o problemă care deranjează. Când se iau probe de gaze sau lichide, se presupune, în general, că omogenitatea există, dar când amestecul se confruntă cu diferenţe de densitate, sedimentarea poate aduce surprize dacă amestecarea nu a fost făcută adecvat şi la timpul potrivit. Omogenizarea amestecurilor de fluide foarte vâscoase constituie un alt domeniu de probleme. Variaţia permisă în material influenţează alegerea planului de sampling.

2.6.3.2. Consideraţii referitoare la siguranţa sampling-ului

În momentul de faţă este necesar să se acorde atenţia cuvenită consideraţiilor de siguranţă în legătură cu sampling-ul. În particular, în industria chimică actul de luare a unei probe poate expune pe cel care ia proba la un risc de vătămare sau rănire personală sau sampling-ul poate creea condiţii riscante punând în pericol siguranţa generală. Atenţia este, de asemenea, îndreptată spre existenţa în majoritatea ţărilor a unor legi speciale care să reglementeze transportul bunurilor periculoase. Persoanele angajate în sampling trebuie să asigure o operaţie sigură de luare a probelor. Standardul ISO 3165-1976, intitulat "Sampling-ul produselor chimice pentru uz industrial-siguranţă în sampling", dă indicaţii în acest domeniu de operare. El conţine recomandări generale ca şi recomandări specifice pentru materiale periculoase, cum ar fi explozibili şi substanţe inflamabile. În planificarea unei uzine chimice sau în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

proiectarea unui flux pentru producerea materialelor care conţin compuşi inflamabili, otrăvitori, explozibili sau altfel periculoşi, analiza de risc trebuie, de asemenea, să includă efectele posibile ale sampling-ului.

2.6.3.3. Conservarea şi etichetarea produselor

Acum este momentul să fie spuse câteva cuvinte referitoare la conservarea probelor. Menţinerea neschimbată a unei probe până ajunge în laborator este o problemă dificilă, mai ales dacă proba trebuie transportată la distanţe mari.

Drept cauze care conduc la modificarea unei probe pot fi enumerate:

- materialul din care este confecţionat containerul;
- condiţii de umezeală şi de lumină solară;
- prezenţa câmpurilor electromagnetice;
-fenomene de îmbătrânire, descompunere;
-modificările de suprafaţă (de exemplu, decarbonizarea oţelului).

Planul de sampling nu este complet fără a lua în considerare în întregime aceste aspecte. Tipul containerului, procedeul de curăţire a sa şi protecţia de contaminanţi înainte şi după sampling trebuie specificaţi detaliat. Adăugarea de conservanţi este uneori necesară şi, destul de des, este utilă congelarea.

Etichetarea şi înregistrarea corespunzătoare a probelor este destul de importantă. Aceasta variază cu natura şi scopul probei; frecvent data şi chiar ora luării probei trebuie înregistrate. Completarea datei este utilă, de exemplu, atunci când proba trebuie distrusă după un anumit timp. În anumite cazuri, trebuie stabilit un anumit lanţ custodic, astfel încât să fie garantată integritatea probelor pe durata transportului.

Aspectele legale ale sampling-ului curent vin tot mai frecvent în lumina rampei. Este bine cunoscut că în multe ţări este impusă o legislaţie foarte aspră referitoare la caracteristicile produsului. Producătorii şi distribuitorii sunt răspunzători de echipamentele care nu funcţionează bine şi de materialele folosite în procedurile legale. Principiile sampling-ului sunt aprobate în general dar validitatea probei pe care, de exemplu, se bazează o sarcină, trebuie dovedită. Cel ce ia probele (destul de des acesta este analistul) sau cutia neagră poartă o responsabilitate foarte mare în situaţii de acest tip şi ar trebui să fie pregătit pentru aceasta.

Un plan de sampling complet este un aranjament valabil dacă se judecă şi din acest punct de vedere. În cele ce urmează vor fi discutate şi alte puncte relevante în descrierea planurilor de sampling. Mai întâi însă, trebuie să ne întoarcem la unele consideraţii preliminare referitoare la probă, sampling şi planul de sampling.

2.6.3.4. Proba, sampling-ul şi planul de sampling

Încă de la început, deşi cam târziu, se pune întrebarea: ce se înţelege prin termenii: probă, sampling şi plan de sampling?

Standardul ISO 3534-1977, intitulat "Statistica-vocabular şi simboluri", listează definiţiile utilizate în mod obişnuit în sampling. Citatele următoare, extrase din acest standard, vin să răspundă la întrebarea pusă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Probă: unul sau mai multe articole (itemuri) luate dintr-o populație cu intenția de a furniza informații despre populație și posibil să servească ca bază pentru o decizie asupra produsului care l-a introdus.

Sampling: procedeul utilizat pentru acțiune sau pentru a constitui o probă.

Notă: Sampling-ul unui material mare, cum sunt minereurile, etc. și materialele continue, cum ar fi o foiță metalică, etc. necesită utilizarea unor termeni specifici.

Plan de sampling: un plan conform căruia una sau mai multe probe sunt luate pentru a obține informații și posibil pentru a lua o decizie.

Aceste definiții, ca atare, nu aduc multă lumină în concepte. Din fericire, există numeroase subdefiniții și exemple care pot clarifica tabloul. În primul rând trebuie precizat că pot fi distinse mai multe tipuri de probe, și anume:

-probe aleatoare;
-probe sistematice;
-probe reprezentative;
-probe mari;
-probe compozite;
-subprobe;
-probe test.

Termenul "populație" este utilizat pentru a descrie un grup întreg sau una sau mai multe dintre părțile sale. Astfel, o populație poate fi un container de H_2SO_4 sau poate fi tot H_2SO_4 produs într-o anumită uzină. O sticlă de H_2SO_4 luat dintr-un container constituie o probă, dar tot o probă pot fi și 100 de sticle de H_2SO_4 produs de o companie.

Populația țintă desemnează populația la care se vor aplica concluziile, în timp ce populația părinte indică pe cea din care a fost obținută proba. Diferența între aceste două tipuri de populații este mică, de obicei, și poate fi minimalizată atunci când porțiunile pentru analiză sunt selectate printr-un proces aleator. Aceasta înseamnă că fiecare populație are o șansă egală de a fi selectată.

Sampling-ul datelor constituie baza de la care se pot face generalizări bazate pe probabilitatea matematică. Sampling-ul datelor nu este așa de ușor de realizat pe cât se pare. Este o greșeală să se creadă că o probă aleasă întâmplător este "aleatooare". Rezultatul corect poate fi obținut numai într-un mod ordonat, chiar dacă aceasta sună puțin neîndemânatic.

Utilizarea unui "tabel de numere aleatoare", care simulează obținerea de felii dintr-o bilă, este metoda recomandată pentru selectarea probei. Materialul mare este divizat într-un număr real de porțiuni imaginare. Ca exemplu, se poate subdiviza conceptual un corp lichid în celule atât orizontale cât și verticale și apoi se selectează aleator celulele pentru a constitui o probă. Fiecărei celule i se atribuie un număr de celule din care se obțin incremente de probă care sunt selectate pornind dintr-un loc arbitrar într-un tabel de numere aleatoare, numerele fiind alese conform unui model stabilit anterior. Un alt exemplu îl constituie sampling-ul unui sortiment de produse mari, cum ar fi de exemplu pasta de celuloză. Întregul lot de marfă trebuie să fie disponibil pentru sampling. Numărul loturilor și numerele lor de indentificare sunt indicate prin formulare sau sunt acordate. Din nou, via unui tabel de numere aleatoare, loturile din care se iau probe sunt selectate aleator (raportul de sampling

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trebuie să includă numerele de identificare a loturilor pentru referiri viitoare, dacă este necesar).

În ciuda unor dezavantaje, sampling-ul realizat la intervale egal distanțate din cantitatea mare, este destul de des utilizat în locul sampling-ului aleator, datorită simplității sale. Dacă este utilizat, rezultatele trebuiesc urmărite atent deoarece procedeul este mai mult supus părtinirii decât sampling-ul aleator. Ca exemplu, standardul ISO 5096-1983 intitulat "Cărbuni negri şi ligniți-Principii de sampling", stabileşte că masa minimă a probelor de cărbuni cu valoarea maximă de 12,5 kg să nu fie mai mică decât 0,5 kg, constituite din şarje de până la 2500 tone, 32 probe fiind luate din transporturi şi şuvoaie şi 48 de probe din vagoane şi şlepuri. Pentru colectarea probelor, este recomandat să se opereze cu un echipament de putere şi proba brută este colectată prin amestecarea tuturor incrementelor luate. Probele calculate în mod sistematic pentru modificări ale compoziției chimice cu timpul sau cu temperatura, pot fi considerate fiecare că reprezintă populații separate, discrete în condițiile existente şi analizate statistic.

O probă reprezentativă este un termen folosit frecvent, însemnând o singură probă de populație, cum ar fi o grămadă de 5000 tone de pilitură de fier, prezentând proprietățile medii ale acestei populații. Este clar că o astfel de probă cu adevărat reprezentativă, este valabilă doar în cazul unui material cu adevărat omogen. Desigur, o anumită metodă de sampling, utilizată într-un anumit scop, cum ar fi sampling-ul reziduurilor, poate fi definită, de exemplu, printr-o reglementare oficială într-un protocol "că va fi considerată de către birou că este reprezentativă pentru un reziduu". Acest tip de sampling poate reduce cheltuielile, dar informația astfel garantată este foarte rar adecvată. Samplingul aleator dă caracteristici valabile ale probei medii şi variabilitatea între probe, nici una dintre ele neputând fi obținută prin măsurarea "unei probe reprezentative". Utilizarea generală a acestui concept este descurajată. De fapt standardul ISO 3534 nu cuprinde acest termen.

O probă compozită poate fi considerată ca un mod special de încercare pentru a produce o probă compozită. Multe procedee de sampling au scopul de a atinge o compoziție medie, care este considerată a fi utilă în tranzacțiile comerciale, de exemplu. Asemenea medii, de exemplu, media obişnuită a unei cantități mari, medii timp-greutate şi medii proporționale cu fluxul pot fi obținute prin măsurarea unei compoziții preparate corespunzător.

Pentru lichide, cum ar fi lichidele petroliere, sampling-ul automat din conductă constituie cea mai exactă metodă pentru a lua probe reprezentative dintr-o conductă în care produsul este amestecat în linie. În prepararea compozițiilor solide au fost dezvoltate metode elaborate de strivire, măcinare, cernere şi amestecare. Întrucât proba compozită dă informații limitate, consecințele acestui procedeu de prelucrare, comparativ cu analiza probelor individuale trebuie evaluat complet.

Majoritatea timpului, probele care intră în cutia neagră vor fi mai mari decât este necesar subsampling-ului, prin care se înțelege că porțiuni sunt luate din masa probei.

O probă de laborator poate constitui o subprobă luată din proba mare.

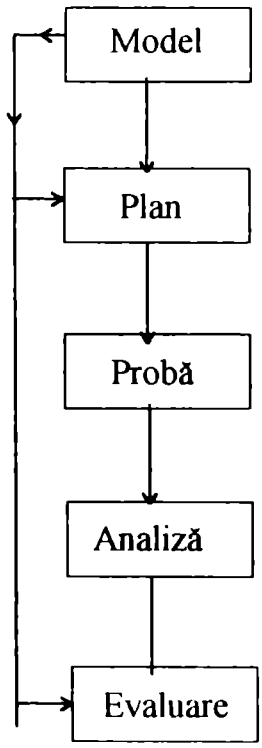
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O probă test este definită ca o probă preparată din proba de laborator şi din care se iau porţiuni de testare.

Oricum, o porţiune de testare (specimen test) poate fi, de asemenea, o subprobă a unei probe de laborator, dar lucrul cel mai important este că ea reprezintă specimenul pe care se efectuează observaţia. De obicei, porţiunile de testare sunt luate pentru măsurări ale diferiţilor constituenţi prin mai multe tehnici. Proba de laborator este adesea preparată prin reducerea mărimii particulei, amestecare, dizolvare, diluare sau prelucrând-o astfel înainte de a i se lua porţiuni pentru analiză. Efortul necesar în această etapă depinde de omogenitatea probei originale. Dacă proba este deja omogenă, trebuie avut grijă să nu se producă segregarea pe parcursul subsampling-ului.

De obicei, probele sunt distruse prin testare şi astfel trebuie utilizate porţiuni diferite pentru măsurări repetate, după cum deja s-a scos în evidenţă. Probele şi subprobele sunt presupuse că vin din "grămezi de material omogen". Oricum, este ştiut că omogenizarea este greu de obţinut, în ciuda tuturor eforturilor. Uneori există situaţii în care sunt disponibile două sau mai multe probe, iar laboratorul de testare trebuie să ia în considerare dacă este necesar să se efectueze mai mult decât o analiză pe probă. Întrebarea care se pune este cum trebuie să se evalueze calitatea unei probe sau, cu alte cuvinte, cum să se separe incertitudinea probei de alte incertitudini într-o analiză chimică?

Înainte de a începe realizarea sampling-ului, trebuie stabilit un model al operaţiei globale. În figura 2.3. este prezentat un model elaborat de către Kratochvil şi Taylor.



*Defineşte scopul

*Selectează procesul analitic, numărul analizelor şi centrele de analiză pe baza scopurilor şi costurilor constrângerilor

*Colectează probele; reduce porţiunile de testare potrivite

*Efectuează operaţii preliminare (dizolvare, ajustarea condiţiilor şi separarea interferenţelor) achiziţionează date şi porţiuni de testare

*Selectează dintre date valoarea cea mai bună, estimează siguranţa valorii, stabileşte validitatea modelului, revizuieşte şi repetă dacă seste necesar

Figura 2.3. - Reprezentarea schematică a procesului analitic global după Katochvil şi Taylor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Planul de sampling trebuie scris în prealabil într-un format de protocol şi trebuie să includă detalii pentru toate etapele pornind de la sampling, prin tratarea probei, la măsurare şi evaluarea datelor. Trebuie, de asemenea, să fii mereu pregătit pentru revizuirea planului dacă se obţine o informaţie nouă pe parcursul executării. Ghidul pentru achiziţionarea datelor şi evaluarea calităţii datelor în chimia mediului, pregătit de subcomitetul de Chimie analitică a mediului al Societăţii Americane de Chimie şi publicat în anul 1980, este scris într-un mod general, astfel încât să se manifeste interes în această direcţie.

Planul de sampling trebuie să conţină cel puţin următoarele puncte:

-substanţele ce trebuie analizate conform cerinţelor standardului;

-criteriile locale (şantier) pentru colectarea probelor;

-criteriile de decizie, cum ar fi: probe, tuburi sterile, linguri etc. şi, dacă se folosesc probe luate automat, trebuie asigurată funcţionarea lor (materialul instrumentului trebuie să fie inert faţă de produs);

-schema pentru înregistrarea datelor auxiliare în momentul sampling-ului, cum ar fi condiţiile de vreme şi umiditate în legătură cu linia de producţie, temperatură, presiune, viteză de curgere, etc.;

-alegerea containerelor pentru probe, a materialului şi a metodelor de curăţire;

-scheme pentru pregătirea containerului;

-scheme pentru păstrarea şi conservarea probei (atmosferă de gaz inert, conservanţi, îngheţare, etc.);

-etichetarea şi înregistrarea;

-mărimea numărului şi localizarea incrementelor de probă;

-reducerea probelor brute la probă de laborator;

-prepararea porţiunilor test.

Operaţiunea de sampling ar trebui supervizată de către un expert analist. Întrucât este necesar un design statistic adecvat pentru a lua în considerare scopurile studiului şi a incertitudinilor implicate, se recomandă consultarea unui statistician competent, cel puţin când se începe acest tip de lucru. Persoanele care colectează probele trebuie să fie, de preferat, analişti. Dacă acest lucru nu este posibil, analistul responsabil de operaţie ar trebui să facă rost de un program de practică pentru cei care vor efectua sampling-ul.

Destul de des, probele trebuiesc transportate la laboratorul situat la o oarecare distanţă. După cum s-a stabilit anterior, majoritatea ţărilor posedă legislaţie specifică care reglementează transportul bunurilor periculoase.

În planificarea transmiterii bunurilor, aceste reglementări trebuie adaptate dar, în plus, trebuie avută grijă la împachetarea probelor pentru a le aduce nemodificate la destinaţie. Oricum, aceasta nu este suficient. Acest lucru este important, în particular, dacă sunt implicate unele acţiuni legale. Oricum, chiar în incremente obişnuite, trebuie stabilit un lanţ de custodie, astfel încât integritatea probei să nu fie periclitată pe parcursul transportului sau depozitării.

Planul de sampling stabileşte că trebuie determinată mărimea şi numarul probelor. Din punctul de vedere al cutiei negre, cerinţele sunt dictate de diferitele variaţii ce ar trebui realizate pentru a produce datele necesare. Problema majoră este cauzată de omogenitatea relativa a materialului mare, adică mărimea probei brute este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adesea un compromis între heterogenitatea materialului mare, pe de o parte, şi costul operaţiunii, pe de alta.

2.6.3.5. Costurile sampling-ului

Revenind pentru o clipă la activitatea de standardizare şi la aspectele economice ale acesteea, se poate spune că preţul de cost al sampling-ului este o trăsătură tangibilă în lanţul evenimentelor ce conduc la un produs standardizat, deşi, de obicei, este doar o fracţiune a întregii cheltuieli pentru testare.

Pare important de evidenţiat că poate exista un preţ indirect al sampling-ului, în forma consecinţelor probelor părtinitoare, sau altfel spus, invaliditatea, care poate fi vătămătoare producţiei, în multe moduri, dar în cel mai rău caz poate implica sume foarte mari sub formă de despăgubiri. La începutul acestei secţiuni s-a accentuat importanţa unei probe solide. Trebuie amintit că cutia neagră nu poate verifica o probă proastă. Există un spaţiu foarte mic pentru compromis într-o probă.

2.6.3.6. Începerea sampling-ului cu analiza preliminară

Întrucât proprietăţile materialului din care urmează să se ia proba, de obicei, nu sunt bine cunoscute, un procedeu bun este acela de a colecta un număr mic de probe şi de a le analiza componenţii de interes. Din aceste analize preliminare se poate obţine estimarea deviaţiei standard a probelor individuale. Limitele de încredere pentru compoziţia medie pot fi stabilite apoi într-un mod obişnuit. Pe baza acestor informaţii preliminare, un plan de sampling mult mai rafinat poate fi întocmit. După câteva cicluri de iteraţii, parametrii vor fi cunoscuţi cu o încredere suficientă pentru mărimea şi numărul optim de probe de estimat. Câştigurile în timp şi bani datorate optimizării sampling-ului pot fi considerabile.

Kratochvil şi Taylor au raportat metode care au fost dezvoltate pentru estimarea cantităţii de probă care trebuie luată într-un increment dat pentru a nu depăşi un nivel predominant al incertitudinii probei, dar, de asemenea, şi formele dezvoltate pentru estimarea numărului minim de increment individuale. Pentru materialele mari formulele sunt simple. Dacă produsele sau materialele brute aflate în studiu apar ca unităţi discrete cum ar fi vagoanele de marfă, maşinile cisternă, etc., o variantă în plus, cea de la variabilitatea dintre unităţile din lot va influenţa rezultatele şi va determina substanţele de interes ce pot fi, de asemenea, distribuite într-un mod nealeator prin cantitatea mare, segregare, de exemplu, în corpuri de minereuri în diferite grămezi de producţie sau în cazuri în care aranjarea este cauzată de diferenţele în mărimea particulelor sau în densitate. Eroarea de sampling aleator poate apărea chiar şi în amestecuri fărâmate, bine amestecate, dacă particulele diferă apreciabil în compoziţie şi specimenul conţine prea puţine dintre ele. Analiza statistică poate fi, de asemenea, ajustată pentru aceste varietăţi

Tratările statistice obişnuite se bazează pe presupunerea că componentul căutat respectă o distribuţie pozitivă normală sau gausiană, care ţine, în majoritatea cazurilor, dar există unele distribuţii secrete, cum ar fi distribuţia pozitivă binomială, hipergeometrică şi Poisson, care sunt enumerate, de asemenea, în contextul calităţii industriale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu vor fi prezentate aici formule în acest sens dar vor fi prezentate, în schimb, referiri la literatura de specialitate care abundă în legătură cu statistica fundamentală. De asemenea, sunt disponibile chiar câteva cărţi şi articole de sinteză care se ocupă de statistica aplicată şi care sunt utile oricărui chimist analist.

2.6.3.7. Informaţii despre sampling

Până în prezent, peste 13 comitete tehnice ISO -majoritatea dintre acestea fiind cele la care ne-am referit anterior- au dezvoltat metode analitice de testare şi au produs aproximativ 130 de standarde ISO, care includ informaţii destul de detaliate despre sampling. Acestea constituie o sursă bună pentru diverse tehnici de sampling şi calcule aplicate în diferite ramuri industriale.

Lucrarea lui Walton şi Hoffman, intitulată "Principiile şi metodele sampling-ului", conţine o listă de 53 de surse de informaţie specifice pentru sampling, acoperind cea mai mare parte a industriei chimice. O altă referinţă valoroasă o constituie Ghidul ASTM-E-300 intitulat "Practica standard recomandată pentru sampling-ul produselor chimice industriale".

Pentru a concluziona asupra secţiunii despre sampling, se poate spune că sampling-ul este o etapă foarte importantă în programele de testare pentru conformitate cu standardele. Nu este simplu dar, pe de altă parte, cunoaşterea neapărată a statisticii îl face interesant. ISO recomandă ca experţii în statistică să fie consultaţi în implementarea standardelor care cer design statistic şi analiza experimentelor. Desigur, acest lucru a fost făcut, dar un astfel de procedeu interdisciplinar ar trebui încurajat tot mai mult, întrucât probabil va spori înţelegerea generală şi aprecierea chimiei analitice. Oricum, chimiştii analişti poartă cea mai mare răspundere în acest domeniu şi nu se vor opri aici, vor lua cursuri de statistică, astfel încât să cunoască bine principiile fundamentale.

2.6.4. Standardizarea şi semnificaţia calculului statistic în asigurarea calităţii în chimia analitică

2.6.4.1. Generalităţi

Sistemele analitice sunt sisteme informaţionale, rezultatul funcţionării lor fiind informaţiile obţinute asupra compoziţiei calitative şi cantitative a materialului cercetat. În general, analiza chimică a unei informaţii chimice poate fi calitativă sau cantitativă.

În chimia analitică, metodele statisticii matematice sunt utilizate în următoarele direcţii [50, 51]:

a) obţinerea, prelucrarea şi prezentarea rezultatelor determinărilor analitice;
b) evaluarea caracteristicilor de performanţă ale instrumentelor şi metodelor de analiză;
c) dezvoltarea instrumentaţiei şi elaborarea unor noi metode de analiză;
d) optimizarea proceselor analitice.

În cadrul rezultatelor unor măsurări analitice, ca de exemplu, spectrele, cromatogramele, polarogramele de diverse tipuri, pentru elucidarea acestora se utilizează metode speciale ale statisticii matematice şi anume: netezirea semnalelor, derivarea semnalelor, autocorelaţia şi intercorelaţia semnalelor, descompunerea în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

componente a semnalelor filtrarea semnalelor. De asemenea, pentru calibrarea instrumentelor analitice sunt necesare metode matematice de estimare a funcţiilor de calibrare liniare sau neliniare, cu una sau mai multe variabile. Planificarea experimentelor, analiza de dispersie şi analiza funcţională sunt metode speciale ale statisticii matematice utilizate, de asemenea în chimia analitică pentru obţinerea informaţiei analitice.

Pentru selecţionarea unei metode de analiză anume, din mai multe posibile, se utilizează testele statistice privind compararea caracteristicilor de performanţă ale metodelor. Metodele statistico-matematice sunt prezente atât prin perfecţionarea unor metode de analiză existente, cât şi la elaborarea de noi metode de analiză.

Caracteristicile calităţii nu pot fi reproduse cu o anumită precizie arbitrară decat numai între anumite limite de toleranţă. Aceasta depinde de procesul ce va fi controlat ca şi de metoda aplicată şi de costurile (acceptabile economic) de testare şi de rutină.

În mod asemănător, măsurările analitice pentru controlul calităţii sunt subiect fundamental de eroare -diferitele tipuri de erori pot apărea în acestea şi ele pot fi influenţate în diferite moduri.

2.6.4.2. Tipuri de erori asociate măsurărilor analitice

Scopul determinărilor în chimia analitică îl constituie estimarea valorii adevărate. Datorită faptului că orice proces analitic, în general este supus unor surse de zgomot (perturbaţii) inerente, rezultatele măsurarilor şi apoi, evident, rezultatele analizelor vor fi afectate de erori. Cu cât concentraţia componentului de determinat este mai mică, cu atât probabilitatea apariţiei erorilor în determinare este mai mare.

Ca o concluzie, se poate scoate în evidenţă faptul că pentru creşterea performanţelor unei determinări analitice este necesară îndepărtarea surselor de erori, lucru posibil prin cunoaşterea naturii acestora.

Eroarea de determinare analitică este dată de diferenţa dintre rezultatul determinării şi valoarea adevărată a determinării. Dacă se notează cu $\bar{x}_o$ valoarea adevărată a conţinutului componentului de determinat, iar cu x rezultatul analizei, eroarea de determinare poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta x = x - \bar{x}_o \qquad (2\text{-}6)$$

Eroarea relativă de determinare are următoarea expresie:

$$(\Delta x)_r = \frac{x - \bar{x}_o}{\bar{x}_o} \qquad (2\text{-}7)$$

iar eroarea relativă procentuală

$$(\Delta x)\% = \frac{x - \bar{x}_o}{\bar{x}_o} 100 \qquad (2\text{-}8)$$

Chiar când citirile instrumentale sunt suficient de precise, măsurări repetate ale unei probe conduc, în general, la măsurări care variază cu diferite valori una de alta şi de valoarea adevărată a probei. Ţinând cont de caracterul şi mărimea lor, pot fi distinse următoarele tipuri de erori:

1) Erori întâmplătoare, care se manifestă ca o distribuţie a rezultatelor măsurarilor obţinute prin determinari repetate în jurul unei valori medii a probei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aceste erori sunt distribuite întâmplător la valori ridicate şi valori coborâte. Erorile întâmplătoare determină reproductibilitatea şi deci, precizia, lor măsurărilor. Erorile întâmplătoare se pun în evidenţă atunci când la repetarea unui experiment de determinare se obţine de fiecare dată alt rezultat. Eroarea întâmplătoare este dată de diferenţa dintre rezultatele obţinute şi valoarea medie a acestora.

2) Erori sistematice sunt acele erori de măsurare care prezintă un caracter constant, adică distorsionează rezultatele determinărilor într-un singur sens cu o cantitate constantă faţă de valoarea adevărată. Între erorile întâmplătoare şi cele sistematice nu există o diferenţiere rigidă, şi anume, în funcţie de modul de examinare al erorilor, erorile sistematice pot trece în erori întâmplătoare şi invers. În contrast cu erorile întâmplătoare este posibil să fie evitate sau eliminate erorile sistematice dacă sunt cunoscute cauzele lor. Erorile sistematice pot avea diverse origini ca, de exemplu, folosirea unor reactivi de puritate necorespunzătoare, fenomene de interferenţă.

Existenţa şi mărimea erorilor sistematice caracterizează acurateţea unui rezultat al măsurării.

3) Valori extreme, caracterizate ca erori întâmplătoare care, de asemenea, vor fi eliminate din cauza deviaţiei lor mari, pentru ca valoarea medie să nu fie distorsionată.

4) Erori grosolane, care sunt generate de greşelile umane sau instrumentale şi de sursele matematice de erori şi care au efecte pe termen scurt sau pe termen lung; pot avea caracter sistematic sau întâmplător. Pot fi definite ca fiind erori întâmplătoare intermitente care provoacă o abatere mare a rezultatelor de la valoarea adevărată. Acest tip de eroare se identifică uşor, deosebindu-se mult de restul rezultatelor.

La fel ca diferenţa dintre eroarea sistematică şi cea întâmplătoare, caracterul valorilor extreme este, de asemenea, clarificat prin intermediul figurii 2.4. [52]. Distribuţia normală a valorilor măsurate determină domeniul erorilor întâmplătoare. Erorile de măsurare aflate în afara acestui domeniu sunt denumite valori extreme. Erorile sistematice sunt determinate de relaţia dintre valoarea adevărată $\hat{x}_0$ şi valoarea medie $\bar{x}$ a măsurării şi, în general, poate numai să fie recunoscută dacă se află în domeniul erorilor întâmplătoare pe de o parte.

Convenţional, rezultatul unei măsurări este considerat a fi corect dacă valoarea adevărată se află în intervalul de încredere (domeniul erorilor întâmplătoare) al valorii medii observate (x_2, cazul 2, figura 2.4.). Dacă valoarea adevărată se află în afara acestui domeniu (x_1, cazul 1, figura 2.4.), atunci rezultatul este incorect.

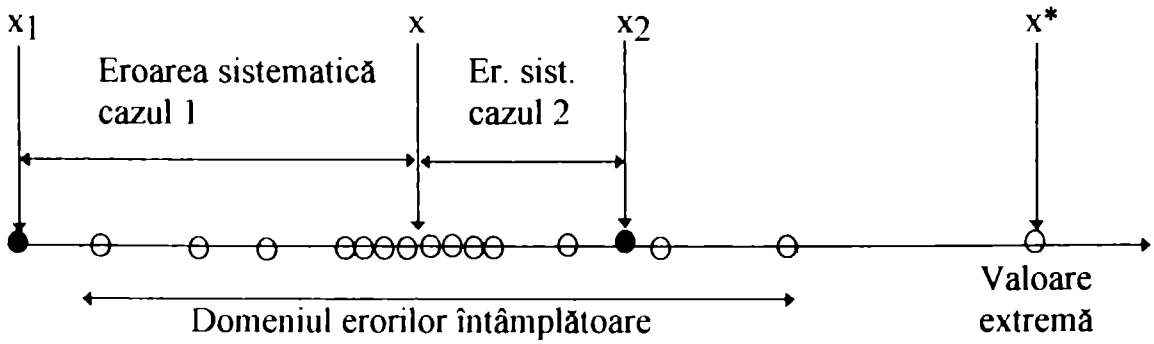


Figura 2.4. - Reprezentarea schematică a erorilor sistematice şi întâmplătoare [52].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu întotdeauna este posibil să se discearnă strict între erorile întâmplătoare şi cele sistematice, în special atunci când acestea sunt definite erori întâmplătoare. Eroarea totală a unor determinări analitice, eroarea analitică, în conformitate cu legile propagării erorilor, este compusă din contribuţiile erorii rezultate din măsurare ca şi din alte etape ale procesului analitic [52-54]. Această eroare include, pe lângă erorile întâmplătoare, în anumite cazuri şi unele contribuţii sistematice.

Relevarea erorilor sistematice şi, astfel, acurateţea rezultatelor analitice, ca şi semnificaţia valorilor extreme sunt evidenţiate prin teste statistice.

Erorile sistematice [52] în plus faţă de erorile întâmplătoare se pot produce în toate etapele proceselor analitice şi, vor apare precis, de exemplu, pe durata:

-sampling-ului, prin prepararea incorectă a fracţiunilor probei individuale.

-preparării probei, prin dizolvarea incompletă sau prin operaţiile de separare sau îmbogăţire.

-măsurării, prin reacţii concurente sau procese de reacţie incomplete în cazul principiilor chimice, respectiv prin erori instrumentale sau ajustare eronată în cazul metodelor fizice. Un motiv frecvent întâlnit pentru producerea erorilor sistematice este calibrarea eronată dată de standarde de calibrare nepotrivite, efecte de matrice sau principii ori baze teoretice şi metodologice insuficiente.

Adesea, chiar în cazul evaluării datelor, deşi este liberă de erori, se pot genera erori sistematice din cauza unor algoritmi incorecţi sau incompleţi.

În funcţie de influenţa asupra mărimii măsurate, se pot distinge (figura 2.5.):

(1) Erori aditive alterând valoarea măsurată printr-o valoarea constantă. În locul valorii adevărate x se măsoară valoarea falsă:

$$x^* = x + a \qquad (2\text{-}9)$$

Motivul poate fi, de exemplu, blancuril nerecunoscute.

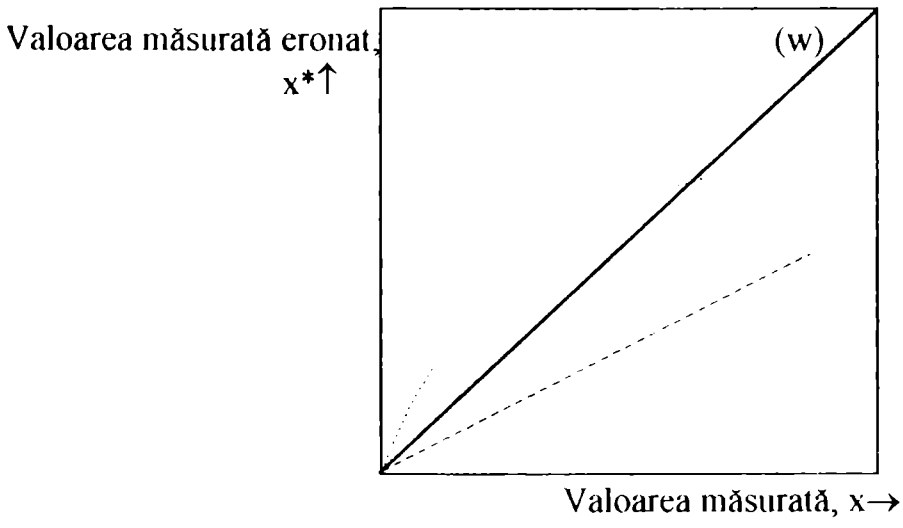


Figura 2.5. - Efectul erorilor sistematice asupra valorilor măsurate; (w) regăsirea ideală (linia măsurărilor adevărate).

(2) Erori multiplicative, proporţionale cu valoarea măsurată şi variaţia pantei curbei de calibrare şi deci a sensibilităţii, deoarece, în locul valorii adevărate x, va fi măsurată valoarea falsă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x^* = bx$ (2-10)

Ele sunt generate adesea de factorii de calibrare eronaţi.

(3) Neliniare, răspunsul depinzând de erori cauzând o valoare incorectă:

$x^* = x^k$ (2-11)

ce va fi măsurată în locul valorii adevărate; ca rezultat, relaţia de calibrare liniară între valoarea măsurată şi valoarea analitică este pierdută. În spectrometria de emisie atomică, auto-absorbţia semnalelor de rezonanţă generează un asemenea efect.

Cele câteva tipuri de erori sistematice menţionate se produc frecvent împreună. În practică, ele sunt cel mai bine recunoscute prin determinarea lui x* ca o funcţie de valoarea adevărată x, prin analiza materialelor de referinţă certificate (CRMs). Dacă aceste standarde nu sunt disponibile, utilizarea metodelor analitice independente sau a unor studii de bilanţ poate furniza informaţii aproximativ eronate sistematic [3,4]. În cazurile simple, este, de asemenea, posibil să se determine valoarea adevărată necunoscută x, prin varierea corespunzătoare a porţiunilor testate sau prin adiţii standard şi să se determine parametrii a, b şi k cu ajutorul metodelor statisticii matematice.

În cadrul asigurării calităţii, utilizarea materialelor de referinţă este indispensabilă pentru validarea rezultatelor analitice.

Realizarea măsurărilor repetate pe una şi aceeaşi probă conduce întotdeauna la variaţii întâmplătoare, chiar în condiţiile unui control constant al condiţiilor experimentale. Acestea sunt cauzate de măsurare-fapte tehnice înrudite (de exemplu, zgomotul radiaţiei şi tensiunea surselor), caracteristicile probei (de exemplu, neomogenitatea solidelor), ca şi efectele specifice ale procedurilor fizice sau chimice. Erorile întâmplătoare pot fi minimalizate, dar nu pot fi eliminate total, deoarece ele apar ca urmare a unor legi naturale. De aceea, ele pot fi caracterizate pe cale matematică, adică prin legi probabilistice şi statistice.

2.6.4.3. Distribuţia de frecvenţă a valorilor măsurate

Clasificarea valorilor măsurărilor ce variază, în funcţie de mărimea lor, ca o regulă, nu dă naştere la o distribuţie uniformă pe întregul domeniu de variaţie, dar duce la o acumulare relativă în jurul valorii medii, după cum este arătat, de exemplu, prin graficul cu bare din figura 2.6.

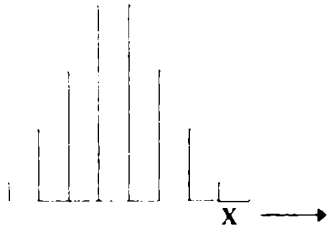


Figura 2.6. - Exemplu de distribuţie a frecvenţei valorilor măsurate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Creşterea numărului măsurărilor repetate spre infinit în timp ce se scade tot mai mult lăţimea barelor duce, in mod normal, la o distribuţie în formă de clopot a valorilor măsurărilor, care se numeşte distribuţie Gaussiană sau distribuţie normală.

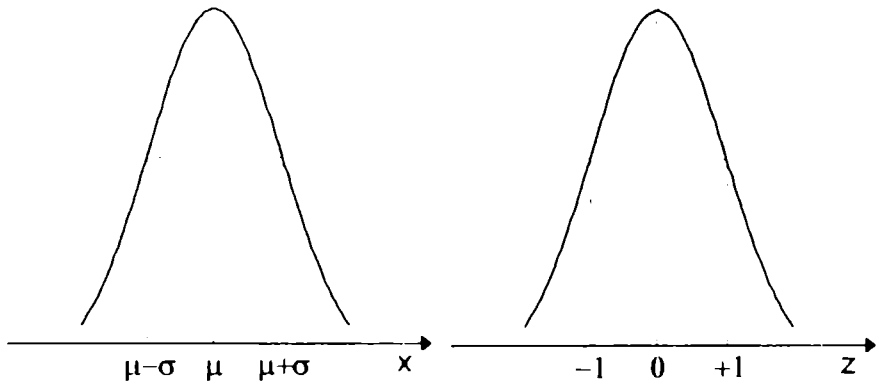
Densitatea de frecvenţă p(x), prezentată pe axa y în figura 2.7. a, este definită de relaţia

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] \qquad (2\text{-}11)$$

cu parametrii μ fiind distanţa maximă (valoarea medie) şi σ jumătatea distanţei dintre punctele de inflexiune (deviaţia standard).

Utilizând valori standardizate (fig. 2.7.b) cu $z=(x-\mu)/\sigma$ duce la:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{1}{2} z^2) \qquad (2\text{-}12)$$



a b

Figura 2.7. - Distribuţia Gaussiană (distribuţia normală, a) şi distribuţia standard normală (b).

În practica analitică o populaţie este studiată prin subsampling, adică relaţia descrisă de ecuaţiile (2-11) şi (2-12) este doar aproximativă şi, în locul parametrilor μ şi σ, estimările lor $\bar{x}$ şi s sunt determinate ca medie aritmetrice

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (2\text{-}13)$$

şi deviaţia standard (aici deviaţia standard a probei în contrast σ care reprezintă deviaţia standard.a unei populaţii).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{(n-1)}} \qquad (2\text{-}14)$$

pentru n măsurări individuale. Pentru situaţiile reale, distribuţia normală N (σ, μ) este aproximată prin distribuţia t (distribuţia Student) N(s, x, n) care ţine seama de numărul de măsurări individuale n sau de numărul de grade de libertate f.

Un interes deosebit pentru chimia analitică îl reprezintă distribuţia logaritmică normală, distribuţia Poisson, ca şi distribuţiile F şi χ^2. Similar distribuţiei t, ultimele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sunt distribuţii test pentru testele de semnificaţie statistică şi pentru calcularea intervalelor de încredere (domenii de încredere, limite de incertitudine, limite de toleranţă şi de avertizare).

Asigurarea calităţii în chimia analitică acordă un interes major distribuţiei valorilor medii, care, în general, sunt distribuite normal şi vor fi precise şi conform teoremei limitei centrale a statisticilor, chiar în cazul unei distribuţii nenormale a valorilor individuale.

2.6.4.4. Propagarea erorilor

Eroarea totală care afectează un proces analitic este dată de contribuţia tuturor erorilor care apar în fiecare etapă a procesului analitic (de exemplu, sampling, prepararea probei, dizolvare, separare, măsurare). Combinarea erorilor individuale pentru a da eroarea totală este determinată parţial prin calcule statistice şi parţial prin relaţii funcţionale de forma:

$$x=f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (2\text{-}15)$$

În ultimul caz, eroarea totală poate fi estimată conform legii generale a propagării erorilor pentru variabilele independente $x_1, x_2, \ldots, x_n$,

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \ldots\ldots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 \sigma_{x_n}^2 \qquad (2\text{-}16)$$

de unde rezultă pentru cele mai simple cel mai frecvente relaţii că:

$x=x_1+x_2$ şi $x=x_1-x_2$: $\sigma_x^2 = \sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2$

$x=x_1x_2$ şi $x=x_1/x_2$: $(\sigma_x / x) = (\sigma_{x_1} / x_1)^2 + (\sigma_{x_2} / x_2)^2$

În cazul măsurărilor prin diferenţă, ca de exemplu, pentru o corecţie a fondului, eroarea relativă este definită de cele mai multe ori prin: $\sigma_x = \sigma_{x_1}\sqrt{2}$ deoarece $\sigma_{x_1} = \sigma_{x_2}$.

În cazul parametrilor de corelaţie au fost luate în considerare covarianţele corespunzătoare [52, 54]. În cazul erorilor toate determinate statistic, propagarea erorii este, prin urmare, valabilă. Aceasta permite utilizarea estimării contribuţiilor la eroarea unei singure etape prin împărţirea statistică a varianţelor.

2.6.4.5. Selecţia şi estimaţia

Noţiunea de selecţie este strâns legată de cea de estimaţie, ambele prezentând o mare importanţă pentru analiza chimică.

Un exemplu tipic de selecţie analitică îl constituie estimarea preciziei (împrăştierii) rezultatelor cu ajutorul abaterii standard de selecţie:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \qquad (2\text{-}17)$$

Se spune despre o estimare că este nedeviată dacă "aşteptarea" acesteea este tocmai valoarea adevărată, iar despre o estimare că este deviată pozitiv sau negativ dacă "aşteptarea" acesteea este mai mare, respectiv mai mică, decât valoarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adevărată. O estimare este consistentă dacă valoarea de estimație converge rapid către valoarea adevărată, când crește volumul selecției.

Media de selecție, în absența erorilor sistematice, este o estimație nedeviată. Cu creșterea volumului de selecție, n, ea tinde către valoarea adevărată, $\bar{x}$, adică $\lim_{n\to\infty} |\bar{x} - \hat{x}| = 0$. Această valoare de estimație va converge cu atât mai repede către valoarea adevărată cu cât abaterea standard va fi mai mică.

2.6.4.6. Intervale de încredere și domenii de incertitudine

Noțiunea de interval de încredere a fost folosită pentru prima dată de către Laplace, în legătură cu estimarea parametrilor distribuției binomiale, iar dezvoltarea actuală a teoriei și terminologiei intervalului de încredere se datorează, în bună parte lui Neymann. Noțiunea de estimare implică noțiunea de interval de încredere, adică pentru a îmbunătăți semnificația unei estimări trebuie să i se atașeze, în mod obligatoriu, o măsură a încrederii.

Pentru clarificarea noțiunii de interval de încredere, se va considera o variabilă aleatoare a cărei funcție de densitate de probabilitate este f(x,θ). Parametrul θ al funcției de repartiție este estimat pe baza selecției: x_1 x_2, ... x_n, cu ajutorul unei formule de estimare $\theta=\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Valoarea de estimare θ', la rândul ei o variabilă aleatoare, are o funcție de frecvență care va fi notată f(θ', θ). Notând limitele intervalului de încredere corespunzător unei probabilități P prin (θ_1, θ_2), evident există relația:

$$P(\theta_1 < \theta < \theta_2) = P = \int_{\theta}^{\theta} f(\theta', \theta) d\theta' \qquad (2\text{-}18)$$

Mărimea P este numită coeficient de încredere și semnifică probabilitatea ca intervalul (θ_1, θ_2) să acopere valoarea adevărată a parametrului θ.

Valorile măsurate care urmează o distribuție gaussiană (ecuația 2-11) se pot găsi, în principiu, în întreg domeniul de definiție, adică $-\infty<x<\infty$, totuși deviații foarte importante, pozitive și negative, ale lui μ au numai o probabilitate foarte mică (în concordanță cu p(x)). De aceea, este utilizată definirea domeniilor de variație ce includ un anumit număr de valori măsurate la un interval de semnificație P (și de aceea cu un risc de eroare α=1-P). Siguranța statistică este determinată de limitele de integrare ±u(P)σ.

Regiunile de integrare date în figura 2.8 corespund următoarelor nivele de semnificație:

$\pm\sigma$, P=0,683
$\pm 2\sigma$; P=0,955
$\pm 3\sigma$; P=0,997

Pentru riscurile de eroare α: 0,05 și respectiv 0,01, folosite uzual în chimia analitică și în controlul calității, limitele rezultate sunt date de $\pm 1{,}96\sigma$ și, respectiv, de $\pm 2{,}58\sigma$. În cazul sampling-ului de finețe în practica analitică, cuantilele distribuției t sunt utilizate ca limite reale corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un anumit interval de încredere al valorii medii $\bar{x}$ este calculat conform expresiei:

$$\Delta\bar{x} = s_x t(P,f)/\sqrt{n} \qquad (2\text{-}19)$$

cu s_X ca fiind deviaţia standard a unei serii de măsurări cu n valori individuale din care a fost determinată $\bar{x}$; f este numărul de grade de libertate, iar nivelul de semnificaţie P va fi specificat.

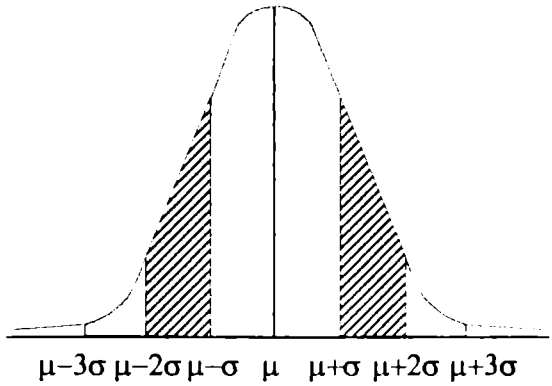


Figura 2.8. - Regiuni de integrare ale distribuţiei gaussiene.

Un rezult analitic trebuie să fie dat mereu cu un interval de încredere totală şi în următoarea manieră

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x} = \bar{x} \pm s_x t(P,f)/\sqrt{n} \qquad (2\text{-}20)$$

În mod normal, acest interval include P 100 % din toate valorile măsurate, de exemplu, în cazul a n=20 de măsurări individuale, o valoare localizată în afara intervalului de încredere corespunde unei "aşteptări" statistice de P=0,95.

Considerând verificările de acurateţe, de exemplu, cu ajutorul materialelor de referinţă certificate, media observată va fi considerată corectă dacă intervalul său de încredere cuprinde valoarea adevărată. Dacă nu se întâmplă acest lucru, rezultatul analitic determinat este incorect.

Intervalele de încredere sunt legate numai de acele etape analitice generatoare de contribuţii la erori prin determinări repetate, care intră în calcularea erorii totale s_X. De exemplu, dacă o probă este analizată de n ori, intervalul de încredere este legat doar de eroarea rezultatului datorată măsurării. Dacă intervalul de încredere al rezultatului analitic intenţionează să prezinte eroarea totală a procedurii, inclusiv sampling-ul, prepararea probei şi măsurarea, atunci vor fi luate probe reale paralele, preparate în paralel şi măsurate repetat, aşa cum este prevăzut schematic în figura 2.9. Astfel, eroarea totală este obţinută prin însumarea erorilor pătratice ale variaţiilor p între probe, şi înăuntrul acesteia, prin pq subprobe care sunt supuse unor operaţii de preparare a probelor paralele, de exemplu, separări, ca şi prin variaţia între măsurările totale realizate în paralel n=mpq.

Contribuţiile erorii pot fi determinate printr-o analiză simplă a varianţei (ANOVA), în conformitate cu schemele de calcul care, de exemplu, sunt expuse în [54, 55]. În acest sens, intervalele de încredere nu sunt determinate într-un mod uniform în practica analitică; astfel, în munca de creere a asigurării calităţii, ţinta este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

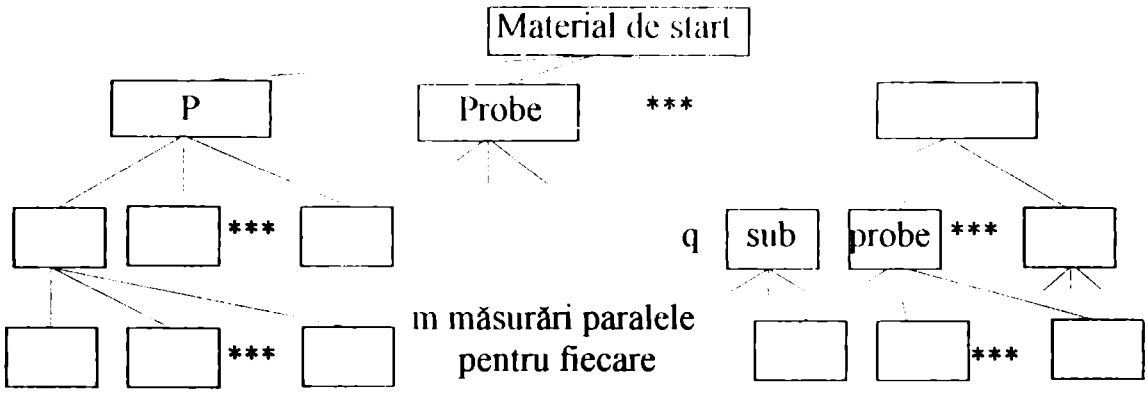


Figura 2.9. - Schema experimentală pentru identificarea contribuţiilor erorilor [52].

îndreptată către expresia "incertitudinile reale" ale rezultatelor analitce [56]. În general vorbind aceasta poate fi determinată prin două metode diferite [57]:

-evaluarea conform tipului A: Determinarea unei incertitudini standard prin evaluarea statistică a unei serii de măsurări, exprimată prin deviaţie standard; această evaluare este general utilizabilă, dar adesea nu este suficientă;

-evaluarea conform tipului B: Determinarea unei incertitudini standard pe baza unor parametrii ne-statistici, de exemplu, exprimările incertitudinii date de certificate, literatură, documentaţia de fabricaţie sau alte experimente generale.

În practica asigurării calităţii este necesar să se determine, în conformitate cu principiile programării erorilor, o incertitudine standard combinată bazată pe contribuţii de varianţă determinate experimental (statistic) (tipul A) cât şi pe contribuţiile erorii logistice (tipul B, de exemplu, incertitudini date de instrumente de măsurare a volumelor) [52].

Intervalul statistic de încredere ca noţiune, aşa cum s-a arătat, a fost utilizat pentru prima dată de Laplace pentru a mări gradul de semnificaţie al estimării parametrilor distribuţiei binomiale.

Funcţia de distribuţie binomială a unui eveniment cu o probabilitate ca evenimentul să apară de x ori în urma a n experimente este:

$$p(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x (1-p)^{n-x} \qquad (2\text{-}21)$$

unde x=0, 1, 2, ..., n.

Dacă se consideră o variabilă aleatoare cu o funcţie de densitate de probabilitate ipotetică p(x,b), parametrul b va fi estimat în baza unei selecţii:
x(1), x(2), x(3), ..., x(n), cu ajutorul unui estimator

$$\hat{b} = G[x(1), x(2), \ldots, x(n)] \qquad (2\text{-}22)$$

Valoarea de estimare $\hat{b}$ este la rândul ei o variabilă a cărei funcţie de densitate de probabilitate o notăm cu $p(\hat{b}, b)$. Probailitatea P ca variabila $\hat{b}$ să se găsească într-un interval $b_1 < \hat{b} < b_2$ este dată de integrala

$$P = P(b_1 < \hat{b} < b_2) = \int_{b_1}^{b_2} p(\hat{b}, b) d\hat{b} \qquad (2\text{-}23)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mărimea P este denumită şi coeficient de încredere. În general, în statistica matematică se pune problema invers, adică dacă se dă o probabilitate P, se cere să se stabilească un interval de încredere pentru parametrul existent.

În cazul intervalului de încredere pentru media unei distribuţii se pot diferenţia două situaţii:

a) dispersia distribuţiei normale este cunoscută;

b) dispersia distribuţiei normale este necunoscută.

În chimia analitică, ultima situaţie se utilizează la evaluarea intervalului de încredere pentru diferenţa dintre mediile rezultatelor obţinute în două laboratoare diferite prin aceeaşi metodă.

2.6.4.7. Teste de semnificaţie

Procedurile statistice de testare (testele statistice) devin posibile pentru comparaţii şi interpretări obiective pe baza rezultatelor experimentale date. Generalizările dincolo de rezultatele date normal nu sunt posibile.

Testele statistice sunt bazate pe "aşa numitele ipoteze nule H_0", ale căror afirmaţii sunt verificate prin teste statistice. În acest context pot fi aplicate următoarele norme [52]:

1. Ipotezele nule trebuie să fie formulate în forma afirmativă, de exemplu, $H_0/\mu_1=\mu_2$ (dacă subseturile cu valori medii $\bar{x}_1$ si $\bar{x}_2$ aparţin aceleeaşi populaţii $\mu_1=\mu_2$), sau H_0: $\sigma_1^2=\sigma_2^2$ (varianţele a două selecţii sunt identice).

2. Fiecare ipoteză nulă are o ipoteză alternativă H_A, care este confirmată dacă ipotezele nule sunt infirmate, de exemplu, dacă totul conduce la un rezultat negativ atunci când $H_A;\mu_1\neq\mu_2$ (valorile medii comparate $\bar{x}_1$ si $\bar{x}_2$ sunt diferite semnificativ, astfel făcând parte din populaţii diferite).

3. O neînlăturare a unei ipoteze nule nu înseamnă acceptarea ei. Dacă testul nu dă o diferenţă semnificativă a doi parametri comparaţi, asta înseamnă că, din cauza datelor existente, diferenţele nu sunt concludente. Nu este furnizată evidenţa pentru corespondenţă. Astfel de evidenţă poate fi obţinută doar indirect [54, 58].

4. Fiecare rezultat al testului este valabil numai pentru un anumit nivel (liber ales) de semnificaţie P, ce stă la baza unei proceduri de testare. Astfel, un rezultat al unui test poartă un risc α=1-P. În general, un nivel de semnificaţie P=0,95 este de dorit, căruia îi corespunde un risc α=0,05. În cazurile în care rezultatului testului i se atribuie o semnificaţie ridicată, este de dorit un nivel de semnificaţie mai ridicat (P=0,99). Vor trebui luate următoarele decizii:

-H_0 pentru P=0,95 nu este infirmată; diferenţa este considerată a fi neconcludentă;

-H_0 pentru P=0,95 este infirmată; diferenţa considerată ca garanatată în cazul normal;

-H_0 pentru P=0,99 este infirmată; diferenţa este de semnificaţie înaltă.

5. Fiecare test statistic este posibil să conducă la două tipuri de erori; aşa cum se poate observa şi în tabelul 2.1., prin urmare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A) să infirme ipoteza nulă, deşi este adevărată ("eroare de tipul 1", fals negativă, risc α)

B) să nu infirme ipoteza nulă din greşeală, deşi ipoteza alternativă este adevărată ("eroare de tipul 2", fals pozitivă , risc β).

Tabelul 2. 1.- Tipuri de erori pentru testul statistic al ipotezelor nule.

Ipoteza nulă este	adevărată	falsă
Pentru test ipoteza nu este infirmată	Rezultatele testului sunt OK	eroare tip 2 risc β
este infirmată	eroare tip 1, risc a, (producător de risc, alarmă falsă)	Rezultatul testului este OK

Valorile medii şi deviaţiile standard calculate conform ecuaţiei (2-13) şi, respectiv, (2-14) sunt caracteristice numai pentru submulţimea probă, dacă anumite pre-necesităţi sunt satisfăcute; realizarea acesteia poate fi verificată prin test. Valorile măsurate ale unei serii de măsurări:

a) vor fi distribuite normal,

b) variază întâmplător şi indică tendinţa nesistematică şi

c) vor fi lipsite de valori extreme,

aceasta, pe de o parte, în vederea determinării estimărilor corecte ale valorii medii şi variaţia unei serii de măsurări, şi, pe de altă parte, să permită compararea statistică a acestor parametrii cu aceia ai altei serii de măsurări.

2.6.4.8. Teste pentru serii de măsurare

a) Test rapid pentru distribuţie normală

Testul David al domeniului

$$\hat{q}_R = R / s \qquad (2\text{-}24)$$

cu $R=x_{max}-x_{min}$ fiind domeniul şi s fiind deviaţia standard. Dacă valoarea test calculată $\hat{q}_R$ nu este în limitele valorilor tabelate [55, 59] nu poate fi postulată o distribuţie normală a valorilor măsurărilor. Apoi, poate fi testat dacă se vobţine o distribuţie normală după transformarea valorii măsurării, de ex. o expresie logaritmică. Dacă tot nu se reuşeşte, seria de măsurări trebuie evaluată cu metode ale statisticii robuste [60].

Existenţa unei distribuţii normale poate fi confirmată doar printr-un test de adecvare a potrivirii (de ex. $\chi 2$, Kolmogorov-Smirnov)

b) Test pentru tendinţe

Pentru o serie de măsurări x_1, x_2, ..., x_n (în secvenţa măsurării, neclasificată) trebuie format parametrul test.

$$\Lambda^2 = \sum_{i=2}^{n} (x_i - 1 - x_i)^2 / (n-1) \qquad (2\text{-}25)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valorile măsurărilor pot fi considerate ca independente şi, deci, ca variind aleator pentru $\Delta^2=2s^2$; trebuie considerată o tendinţă dacă $\Delta^2<2s^2$. Pentru un test exact trebuie calculat Δ^2/s^2 şi raportul trebuie comparat la limitele date de ex. în [55].

c) Test pentru valori extreme

Dintre numeroasele teste pentru valori extreme descrise în literatură, în practica analitică s-au dovedit utile în special:

i) pentru serii de măsurări pe o scală limitată ($n\leq25$);

Test pentru valori extreme conform lui Dixon şi Dean [55, 58]

Valorile măsurărilor sunt aranjate în ordine ascendentă sau descendentă, în funcţie de cum valorile suspecte x_i^* deviază către valori mai mari sau mai mici. Parametrul test este format în funcţie de setul de date:

$$\hat{M} = |x_1^* - x_b| / |x_1^* - x_k| \qquad (2\text{-}26)$$

unde indicii b şi k pot avea următoarele valori [55, 59] în funcţie de seria de măsurări (n este numărul valorilor măsurărilor):

b=2 pentru $3\leq n\leq10$; k=n pentru $3\leq n\leq7$

b=3 pentru $11\leq n\leq25$; k=n-1 pentru $8\leq n\leq13$

k=n-2 pentru $14\leq n\leq25$

Compararea se face cu limitele $M(n;\alpha)$ de ex. în [55, 59].

ii) pentru serii de masurări pe scală largă ($n\geq25$)

Test pentru valori extreme conform lui Graf şi Henning

O valoarea x* este eliminată ca extremă, dacă depăşeşte domeniul $\bar{x} \pm 4s$ unde $\bar{x}$ şi s trebuiesc calculate cu x* exclus.

iii) pentru aproape orice serie de măsurări ($3\leq n\leq150$);

Test pentru valori extreme conform lui Grubbs [59]

Parametrul test este comparat cu limitele $G(n;\alpha)$ [59].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 3

ASIGURAREA CALITATII IN CHIMIA ANALITICA

3.1. Aspecte generale referitoare la calitate şi asigurarea calităţii

Societăţile industriale moderne se bazează pe validarea şi integritatea măsurărilor chimice. Necesitatea asigurării calităţii, compatibilităţii şi fiabilităţii în analizele chimice, au devenit tot mai evidente în domenii cum ar fi mediul înconjurător, medicină, sănătate, protecţie şi inovaţie industrială şi competitivitate. Forţa conducătoare primară şi inductibilă pentru îmbunătăţirea calităţii măsurărilor analitice este creşterea în comerţul global şi regional. Comerţul internaţional al mărfurilor, alimentelor, produselor de înaltă tehnologie, schimbul de informaţie şi proiectele pure şi aplicate depind toate de măsurările precise şi fiabile.[61]

De la stabilirea în anul 1875 a "Sistemului metric", naţiunile comerciale industrializate au recunoscut în mod formal necesitatea infrastructurilor naţionale şi internaţionale de măsurare care asigură flexibilitatea şi, deci, încrederea în fiabilitatea măsurătorilor. În secolul al XIX-lea, barierele tehnice majore împotriva comerţului au fost diferenţele dintre naţiuni în ceea ce priveşte realizarea măsurărilor lor fizice şi tehnice, motiv pentru care "Sistemul metric" a fost adoptat pentru depăşirea acelor bariere împotriva creşterii prosperităţii. Astăzi, într-o lume cu mult mai complexă, diferenţele existente în măsurarea cantităţilor chimice sunt bariere tehnice noi create în comerţ, iar necesitatea de a integra măsurările chimice în sistemul de măsurări naţionale şi internaţionale începe să devină din ce în ce mai evidentă.

Metrologul australian Dr. W. Blevin spunea în 1984 că: "În Australia ca şi în majoritatea celorlaltor ţări industrializate, sistemul naţional de măsurare nu este rezultatul unui singur proces atotcuprinzător şi planificat, ci el a evoluat de-a lungul mai multor ani ca rezultat al interacţiunii factorilor sociali, legali, instituţionali, economici şi tehnici aflaţi în schimbare. Nu este în mod obligatoriu cel mai corespunzător sistem pentru Australia de azi şi, în mod cert, nu poate fi pus în valoare ca un model ideal pentru alte ţări." Acest lucru este valabil şi în prezent.

În prezent este unanim acceptat că: triada calitate, testare şi progres reprezintă un factor decisiv în ceea ce priveşte înfruntarea provocărilor prezente şi viitoare ale pieţei,[62] aşa cum reiese evident şi din figura 3.1. Prin urmare, un obiectiv permanent de strictă actualitate este acela de a lucra la "cultura calităţii", adică de a optimiza combinarea şi cooperarea tuturor funcţiilor individuale relevante din punct de vedere al calităţii. De asemenea, măsurările legate de asigurarea calităţii reprezintă o componentă esenţială a comerţului. Cei trei parametrii: preţ, calitate şi flexibilitate au o influenţă tot mai accentuată pe piaţă, aceştia devenind într-o oarecare măsură determinanţii pieţei (figura 3.2.).[62-68]

Dar ce este calitatea? Noţiunea de "calitate" a produselor, proceselor şi serviciilor, precum şi multitudinea de probleme legate de aceasta, i-a preocupat pe oameni cu mult timp în urmă. După unii autori, termenul calitate îşi are originea în latinescul "qualis", care are înţelesul de "fel de a fi". Pornind de la acest înţeles, literatura de specialitate prezintă o multitudine de definiţii ale calităţii. Cu titlu de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

informaţie se poate preciza că până în prezent s-a identificat prezenţa a 120 de definiţii ale calităţii, fără a se ajunge la un punct de vedere unitar.

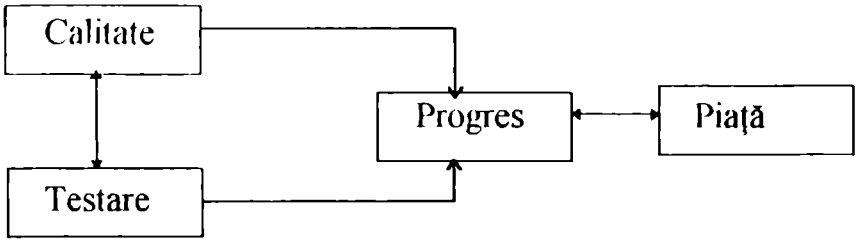


Figura 3.1. - Factorii direcţionaţi spre viitor care influenţează piaţa

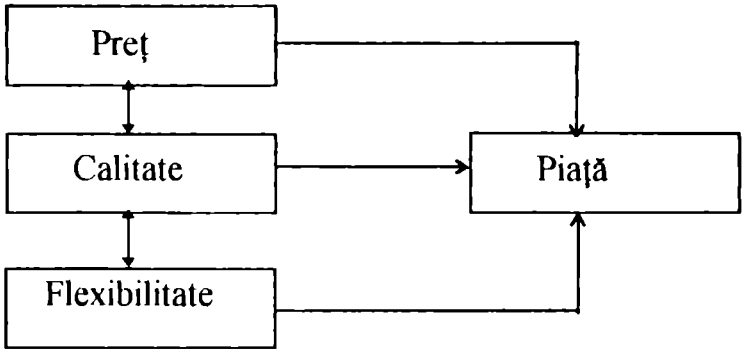


Figura 3.2. - Parametrii determinanţi ai pieţei şi interdependenţa acestora

Astfel, conceptul de calitate este adesea descris prin fraze cum ar fi: "satisfacerea cerinţelor beneficiarului", "potrivire cu scopul" sau "obţinerea sa de prima dată". În timp ce aceste fraze includ esenţa calităţii, nu putem progresa atâta timp cât nu suntem apţi să descriem în detaliu ceea ce se cere. Criterii definite de calitate permit ca judecarea să fie făcută în raport cu standarde minim definite sau pe o bază evidentă. Un element de excelenţă ştiinţifică este implicat dar, de asemenea, trebuie să existe o compensare ce implică cheltuieli de timp. Există o varietate de surse de dovezi despre calitatea unui laborator, incluzând:

-reputaţia ştiinţifică/ capacitatea de a câştiga contracte
-practici de lucru
-calificarea, experienţa şi atitudinea conducerii
-atingerea scopurilor de performanţă
-sisteme ale calităţii, auditare, trecere în revistă şi acreditare.

Conform standardului ISO 8402, calitatea este definită ca "un ansamblu de proprietăţi şi caracteristici ale unui produs, proces sau serviciu care îi oferă acestuia posibilitatea de a satisface nevoile exprimate sau implicite ale beneficiarilor (clienţielor)".

Din punct de vedere analitic, calitatea reprezintă ansamblul caracteristicilor şi valorilor a ceva, de exemplu, metodă analitică, piesă a unui instrument, rezultatul unei măsurări, ..., în legătură cu potrivirea lor în vederea îndeplinirii unui set de cerinţe.

Calitatea trebuie să fie cuantificată, cuantificare care poate fi susţinută în multe cazuri decisiv de inspecţia calităţii în cadrul asigurării calităţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conform aceluiaşi standard ISO 8402, termenul "asigurarea calităţiii" este definit ca "ansamblul de acţiuni planificate şi sistematice necesare pentru a da încrederea corespunzătoare că un produs, proces sau serviciu vor satisface cerinţele de calitate specificate."

Observaţii:

1. Asigurarea calităţii nu va fi completă dacă cerinţele date nu vor cuprinde nevoile utilizatorului în totalitatea lor.

2. Asigurarea calităţii necesită, de obicei, pentru eficienţă, verificări şi audit-uri ale producţiei, montajului şi inspecţiei, precum şi o evaluare permanentă a factorilor care influenţează negativ proiectarea sau specificaţiile;

3. Asigurarea calităţii este folosită ca un instrument al conducerii unei organizaţii.

Pentru a îndeplini cerinţele acestor ţeluri ale testării produselor în domeniul crucial al politicii şi economiei calităţii este necesară înţelegerea documentată şi verificată a măsurilor de asigurare a calităţii în întregul proces analitic.

Alte motivaţii pentru aceste activităţi ar fi cele legate de imprimarea unui sens de schimbare a justiţiei şi modificări înrudite în situaţia legală. Astfel, deplasarea răspunderii de a demonstra responsabilitatea producătorului de produs, cât şi pregătirea publică de modificare a mediului, au adus întrebări despre asigurarea calităţii referitoare la producerea şi utilizarea materialelor şi maşinilor.

Conceptul de asigurare a calităţii acoperă diferite sectoare corporative şi ar trebui să înceapă din cele mai timpurii etape ale acesteea, deoarece corectarea greşelilor sau deviaţiilor de la acest scop intenţionat al producţiei tocmai la etapa finală de verificare, nu satisface nici producătorul nici beneficiarul. În competiţia internaţională, calitatea produselor şi serviciilor devine tot mai semnificativă, aceasta devenind un instrument competitiv pentru companii (de exemplu, sloganul "Noi creem calitatea!"). Investiţia în măsuri de asigurare a calităţii este considerabilă deoarece sistemele de management al calităţii trebuie organizat într-un mod specific produsului şi companiei. Doar în acest fel este sigur că această "calitate" nu este un rezultat accidental.

Termenii fundamentali ai asigurării calităţii trebuie să fie definiţi neambiguu, pentru a evita greşeli şi neînţelegeri lingvistice, ei constituind teme dezbătute în standardele ISO/DIN 8402 şi DIN 55350, parta a II-a. Conform acestora trebuiesc folosite următoarele definiţii:

Managementul calităţii: toate activităţile managementului general care determină politica calităţii, scopurile şi responsabilităţile precum şi realizarea lor prin intermediul planificării strategice a asigurării calităţii în cadrul sistemului de management al calităţii.

Politica calităţii: orientările şi obiectivele generale ale unei organizaţii în ceea ce priveşte calitatea, aşa cum sunt ele exprimate de către conducerea superioară a organizaţiei.

Planificarea calităţii: selectarea, clasificarea şi cântărirea trăsăturilor calităţii, precum şi caracterizarea treptată a tuturor cerinţelor individuale de calitate referitoare la specificaţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Controlul calității: măsuri preventive de control și corective pentru realizarea unei entități (aceasta putând fi rezultatul unei activități sau al unui produs) cu scopul de a îndeplini cerințele calității.

Inspectarea calității: acțiunea prin care se determină în ce măsură un produs, proces sau serviciu îndeplinește cerințele calității, sau, în alți termeni: sistem de metode de testare intenționat pentru a menține o calitate predeterminată.

Sistemul de management al calității: structura organizațională, responsabilitățile, procedeele, procesele și resursele necesare pentru implementarea managementului calității.

Testarea: operația tehnică care constă în determinarea uneia sau a mai multor caracteristici ale unui produs, proces sau serviciu în conformitate cu o anumită procedură specificată.

Certificarea: acțiunea prin care se demonstrează că un produs, proces sau serviciu este realizat conform anumitor specificații tehnice. Produsele, procesele și serviciile certificate sunt însoțite de un însemn distinctiv: certificat de conformitate, marcă de conformitate, etc.

Validarea: reprezintă confirmarea prin examinare și furnizarea de evidență obiectivă că cerințele particulare pentru utilizarea specifică intenționată sunt îndeplinite (evidență obiectivă, informație care poate fi dovedită adevărată pe bază de fapte obținute prin observație, măsurare, testare sau alte mijloace). Cu alte cuvinte, validarea stabilește că o metodă analitică, un procedeu sau un instrument sunt adecvate pentru un scop intenționat.

Acreditarea: acțiunea prin care se recunoaște în scris că un laborator de încercări sau un expert (persoană fizică) este competent să efectueze un set specific de încercări, măsurări, examinări, prin care se determină caracteristicile (performanțele) unui produs, proces sau seviciu, precum și cunoștințele în domeniu ale unor persoane fizice (operatori).

3.2. Managementul calității și politica calității. Managementul calității totale.

Un mod de descriere a procesului de management al calității este prezentat în figura 3.3. El implică trei intrări și anume: specificarea cerințelor, sisteme și oameni. Calitatea este un aspect dinamic și rezultatul procesului este îmbunătățit continuu. Procesul trebuie să asigure că se efectuează experimentul potrivit precum și că se face bine. Sistemele singure nu pot furniza calitate. Personalul (oamenii) trebuie pregătit și implicat în problemă astfel încât să poată contribui cu priceperea și ideile lor și trebuie să fie dotat cu resursele necesare. Trebuie amintit că o persoană motivată poate muta munți.

Moduri de abordare a managementului calității există de la cele ce accentuează reguli, procedee documentate și sisteme, până la cele care au ca scop stabilirea unei culturi a calității centrate pe beneficiar, care valorifică energia și inițiativa întregului personal. În ultimii ani există o deplasare către ultimul mod de abordare a calității totale, cu accent pe claritatea misiunii, îmbunătățirea procesului de lucru și împuternicirea conducerii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

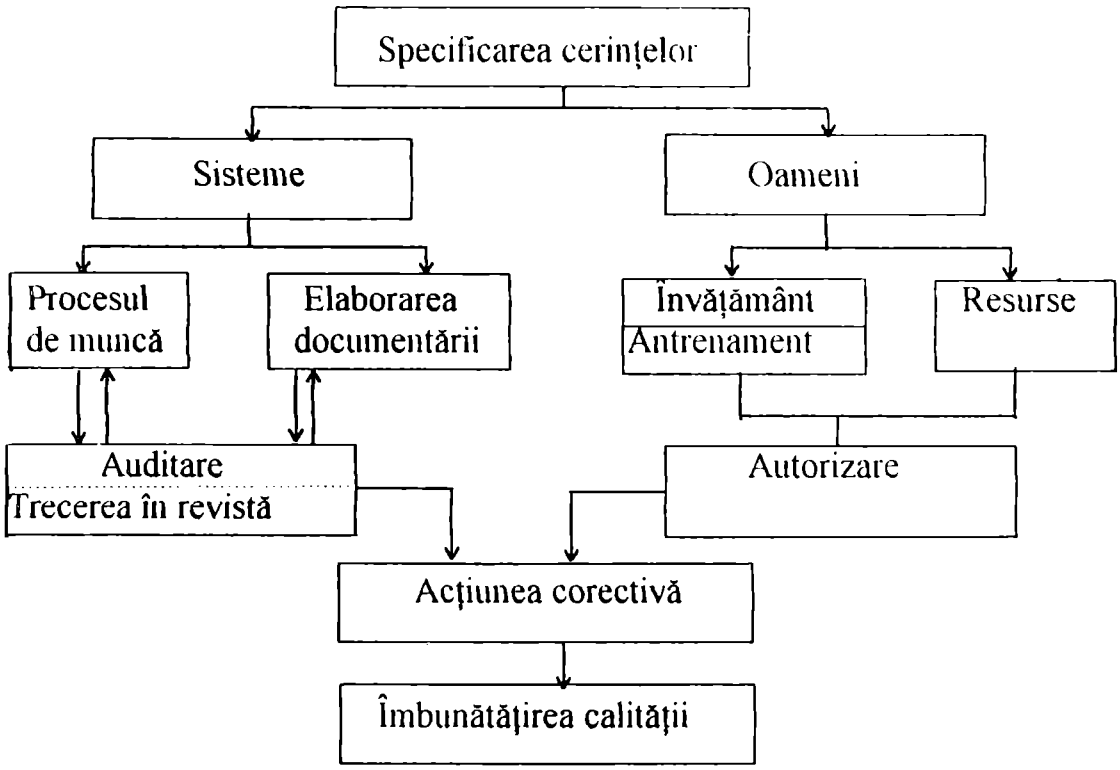


Figura 3.3. - Procesul pentru management al calității

Figurile 3.4. şi 3.5. compară principalele moduri de abordare a managementului calității în legătură cu aspecte relevante pentru munca analitică. Deşi simple şi subiective, ele ilustrează punctele tari şi slabe ale fiecărei abordări. ISO 9000, ISO 25 şi GLP sunt bine cunoscute dar unele dintre celelalte abordări vor fi descrise pe scurt.

Modul	Standard disponibil	Gândire creativă	Design de cercetare	Experimentare	Interpretare şi raportare	Direcţia tehnică & managementul de proiect
ISO 9000	√	-	++	++	+	++
ISO 25	√√	-	-	+++	+	++
GLP	√√	-	+	+++	+	++
Grupuri vizitatoare	=	++	++	++	++	++
Marcarea de repere	=	++	++	++	++	++
TQM	=	++	++	++	++	++
Managementul de proiect	=	-	++	++	+	++

Cheie: = nu există standard naţional sau internaţional

√ standard flexibil
√√ standard cu criterii stricte
- neacoperit
+ acoperit într-o anumită măsură
++acoperit
+++ accentuat puternic

Figura 3.4. - Compararea diferitelor moduri de asigurare a calității

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	ISO 9000	ISO 25	GLP
-Specificarea obiectivului	+	+	+
-Trecerea în revistă a informației	-	-	-
-Gândire creativă	-	-	-
-Design experimental	+	-	-
-Personal	++	++	++
-Echipament	++	++	++
-Sampling	+	++	+
-Analiza preliminară	-	-	-
-Identificarea compoziției	-	-	-
-Măsurări cantitative	++	+++	++
-Interpretarea/Rezolvarea problemei	- +	- +/-	- +
-Rapoarte/Avize	++	++	++
-Proiect de management	+	+	++
-Direcția tehnică			

Cheie: - neacoperit ++ acoperit
+ acoperit într-o anumită măsură +++ acoperit cu precădere

Figura 3.5. - Compararea necesităților de standard ale calității

Marcarea de repere este un proces prin care o organizație își compară conducerea și performanțele activității specifice cu activități comparabile în altă organizație care este văzută a fi un conducător pe piață, dar care, de obicei, nu este competitor direct. Ea constituie o bază pentru transferul de tehnologie și îmbunătățirea calității.

Managementul calității totale (TQM) a fost aplicat pe larg în Japonia și are multe variante care prind repede teren în multe părți ale lumii. În plus față de accentul pus mai sus, TQM este aproape de a stabili un stil conducător al managementului care susține și promovează modelul unei echipe. El acceptă riscurile și recunoaște că greșelile și pierderile sunt inevitabile, dar este necesar să se învețe din ele. Metodele statistice și alte instrumente, pornind de la inspirații fericite la diagrame și scheme, sunt utilizate pentru monitorizarea progresului, analiza și rezolvarea problemelor și măsurarea îmbunătățirii. Așa-numitele organizații de învățare recunosc că nu sunt complet sigure de strategia și cerințele lor, lasă singure soluțiile la toate problemele ce trebuie să fie adresate. Deci, accentul se pune mai curând pe învățarea continuă decât pe reguli. TQM este relevant, în particular, pentru cercetare și dezvoltare (R&D) și este unul dintre cele câteva moduri de abordare care se referă la partea creativă a activității de laborator. Ideea unui standard armonizat și certificarea unei a treia părți sunt considerate de unii a fi străine de filozofia de bază. Cu toate acestea, TQM susținut de sisteme transparente are merite considerabile.

Tehnicile managementului de proiect conferă un mod de lucru standard, așa cum este indicat în figura 3.6. Acest mod de abordare recunoaște că prevederile rezultă adesea din specificarea neadecvată a cerințelor, slaba comunicare între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grupurile contribuabile şi pierderi datorate problemelor timpurii din proiect. În R&D există mereu un element de incertitudine legat de fezabilitatea proiectului şi este important ca proiectele să fie structurate astfel încât problemele cheie să fie identificate şi rezolvate înainte de a trece la derularea completă. Din figurile 3.4. şi 3.5. reiese clar că fiecare mod de abordare are puncte tari dar şi lipsuri.

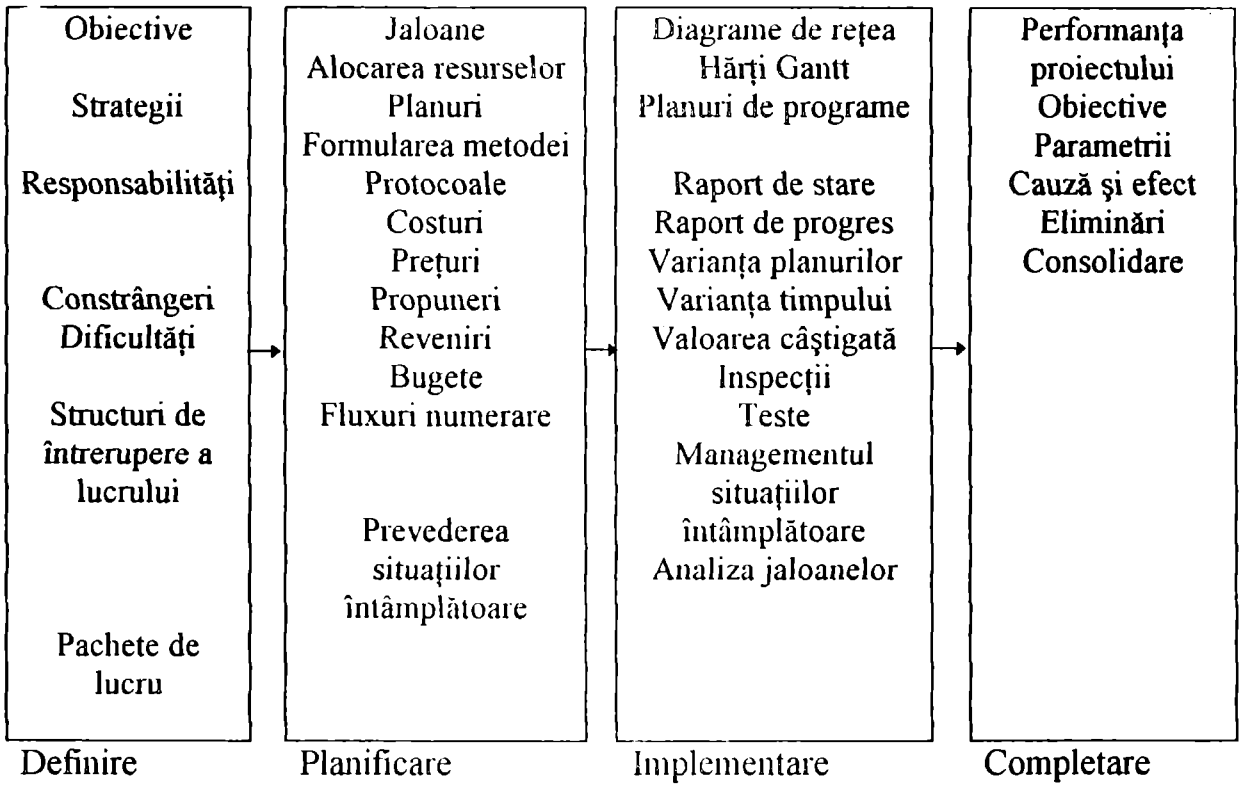


Figura 3.6. - Strategiile managementului de proiect

Astăzi, mai mult ca oricând, calitatea unui produs şi asigurarea acesteia reprezintă o provocare a managementului de top al oricărei companii pentru că acestea determină productivitatea şi beneficiul companiei, nu numai în prezent dar şi în viitor. În cadrul politicii calităţii, managementul trebuie să asigure că toate activităţile relevante din punctul de vedere al calităţii sunt sincronizate pentru a obţine rezultatul optim. Astfel, politica calităţii devine componentă principală a politicii colective, a cărei realizare este o responsabilitate directă a managementului, aspect în standardul DIN 55350, partea a XI-a, completat de afirmaţia din standardul ISO 9004, care printre altele, spune: "Managementul trebuie să ia toate măsurile necesare pentru a asigura ca politica calităţii colective să fie înţeleasă, implementată şi menţinută."

Pentru a realiza obiectivele politicii calităţii este necesară o strategie a calităţii, care este exprimată prin anumite concepte de bază ale companiei. Aceasta include formulări care să permită fiecărui funcţionar să înţeleagă semnificaţia măsurărilor conştiente de calitate. În sfera competitivă a societăţii noastre, unul dintre cele mai importante obiective manageriale viitoare va fi acela de a iniţia şi menţine această conştiinţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Desigur, bazele ce reflectă strategia colectivă a calităţii cuprinde specificări referitoare la termene de întâlniri şi menţinerea service-ului beneficiarului. Aşteptările beneficiarului vor constitui măsura standard pentru calitatea colectivă, unde "calitatea" este rezultatul cooperării tuturor funcţionarilor. Astfel, calitatea se dezvoltă ca un factor cheie pentru existenţa companiilor şi pentru asigurarea viitorului lor. Rezistenţa personalului la măsuri de asigurare a calităţii este evitată sau eliminată cel mai bine printr-o manifestare şi printr-o promovare a conceptului de calitate, dar exprimat de către conducere. Comunicarea interdisciplinară şi tehnicile decizionale moderne sunt instrumentele utilizate pentru a evita dezvoltările nedorite şi lipsurile.

Politica calităţii este supusă unui proces continuu de îmbunătăţire, proces care se doreşte a fi permanent şi care implică preocupare constantă referitoare la problemele calităţii şi productivităţii, creativitate şi inovaţie, pentru a îndeplini cerinţele în continuă schimbare ale pieţii. Aici, succesul colectiv pe termen lung depinde de numărul beneficiarilor mulţumiţi, de satisfacţia conducerii şi de flexibilitatea structurilor organizatorice.

Managementul calităţii acoperă toate acţiunile referitoare la planificarea calităţii, controlul calităţii şi asigurarea calităţii. Iniţial, asigurarea calităţii industriale a fost raportată la produs; astăzi aceasta rămâne încă factorul principal, dar totuşi, în general, există organizare la proces, iar companiile clarvăzătoare trec la asigurarea calităţii raportată la sistem, unde sursele de erori sunt clar definite şi eliminate interdepartamental. Acest ultim mod de procedură presupune o organizare centrală a calităţii cu componente adecvate, care se bucură de funcţii de coordonare şi care este încărcată de auditare internă în cadrul companiei; fiecare operaţiune preia responsabilitatea pentru calitatea elementului din domeniul său. În domenii de producţie ca marketing, planificare şi dezvoltare, ţinta o constituie evitarea greşelilor. Dobândirea politicii rezultate din acest tip de asigurare a calităţii se concentrează pe capacitatea de furnizare a calităţii. Certificate de la o a treia parte a calităţii producţiei unui produs relevant pot fi extrem de benefice în relaţiile de afaceri.

Pe scurt, până aici pot fi afirmate următoarele: calitatea provine dintr-o combinare perfectă a factorilor: om, maşină, metodă şi material, aşa cum reiese din figura 3.7. Asigurarea efectivă a calităţii trebuie aplicată în toate cele patru sectoare.

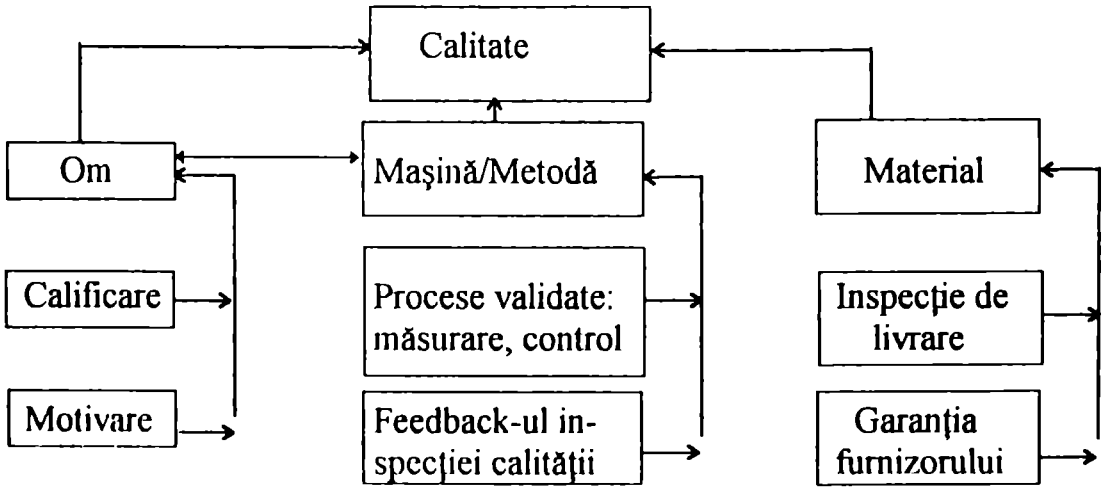


Figura 3.7. - Interrelaţia om, maşină, metodă şi material în crearea calităţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materialele trebuiesc testate la livrarea completă, item cu item, sau prin probe întâmplătoare. Politica nou dobândită, subliniată asigură calitate: în termeni exacţi este prevăzută o îmbinare a asigurării calităţii la furnizor. Maşina şi metodele utilizate în procesul de producţie sunt caracterizate de măsuri asistate de calculator şi control ingineresc care garantează siguranţa producţiei într-o mare măsură. În prezent, controlul statistic de proces facilitează controlul on-line al procesului, dependent de calitate (figura 3.8.). În acest context, cel mai important factor de incertitudine este omul. El operează, supervizează şi menţine maşina, testează calitatea produselor şi a deciziei.

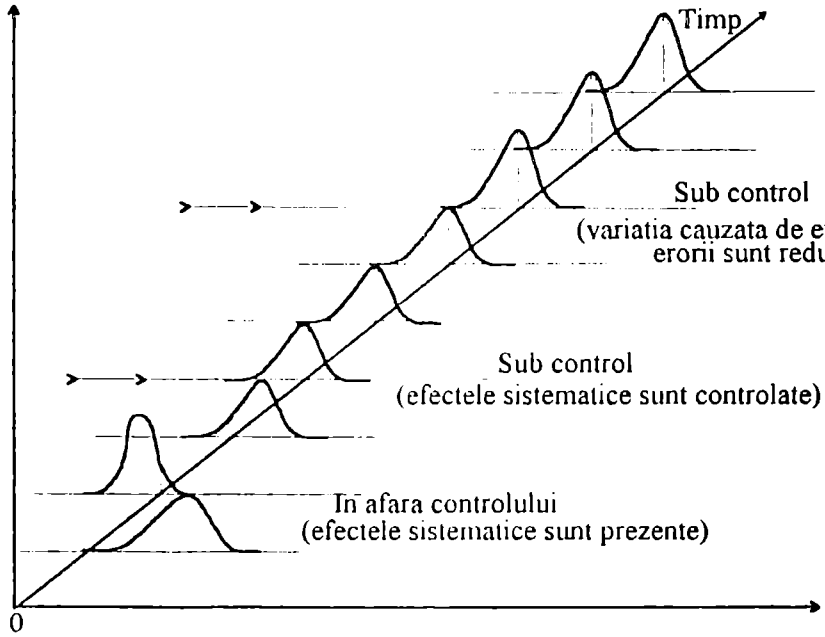


Figura 3.8. - Efectul controlului proceselor

Desigur, procedând aşa se poate greşi. De aceea, angajaţii unei companii trebuie să dobândească cunoştiinţele necesare pentru a-şi îndeplini sarcinile într-o manieră constantă de calitate. Printr-o bunăvoinţă mai mare pentru cooperare şi o mai puternică identificare cu sarcinile, această cheltuială duce la satisfacţii individuale mai mari, la o viabilitate economică mai bună a companiei şi astfel la o mai mare securitate a locului de muncă.

Căutând instrumentele adecvate de management care să se potrivească cu cerinţele de mai sus, s-a creat termenul şi metoda managementului calităţii totale (TQM), care poate fi conceput ca management comprehensiv conştient al calităţii.

Obiectivele managementului calităţii totale sunt următoarele:

-asigură profit prin orientarea calităţii;
-creşte competitivitatea datorită calităţii mai ridicate;
-sporirea intenţionată a satisfacţiei beneficiarului;
-implicarea şi motivarea membrilor conducerii;
-controlul complet al produselor, serviciilor şi proceselor (defect zero);
-observarea strictă a datelor şi cantităţilor de livrare la timp;
-utilizarea cât mai bună a resurselor umane, tehnice şi organizatorice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Implementarea conştiinţei calităţii la toate nivelele, generează responsabilitate socială astfel încât problemele legate de toleranţa şi securitatea mediului sunt abordate cu entuziasm şi rezolvate. Implementarea practică a managementului calităţii totale este caracterizată prin:

-orientarea beneficiarului;

-orientarea conducerii;

-orientarea socială;

-crearea unor programe efective pentru realizarea managementului total al calităţii.

În acest fel orientarea socială devine parte a managementului calităţii.

Elementele de bază ale managementului calităţii totale includ sistemele calităţii, îmbunătăţirea continuă şi atenţia clientului. Aceste concepte pot fi benefice tuturor domeniilor.

Succesul procesului de îmbunătăţire continuă diferă de la domeniu la domeniu şi pe parcursul sesiunilor de perfecţionare au fost identificate o serie de "bariere" în îmbunătăţire. Unele dintre aceste "bariere" au indicat clar probleme legate de comunicare când sistemele se aflau în poziţia în care erau rezolvate orice bariere observate sau reale. A existat chiar o oarecare repulsie în includerea tuturor operaţiilor în procesul de îmbunătăţire continuă. Astfel, o parte din personal s-a manifestat comod în adresarea îmbunătăţirilor în domenii în care nu era direct implicat, deşi avea impact asupra altor domenii, ca de exemplu, prepararea probelor sau facturarea. Unii membrii respingeau acceptarea necesităţii schimbării şi la necesitatea comparării nivelului, atitudinea lor era "dacă rezultatul este exact şi precis de ce trebuie schimbare?" Unii manageri păreau că văd procesul ca o diminuare a atitudinii lor şi deci nu susţineau în întregime programul. Oricum, unele grupuri au avut succese semnificative în timp ce altele au fost frustrate de bariere observate sau reale.

3.3. Costurile calităţii

În afara cheltuielilor pentru materii prime, resurse, personal, etc., orice fabricant are cheltuieli rezultate din obţinerea calităţii necesare: costurile calităţii. Conform cauzelor lor, aceste costuri pot fi împărţite în patru grupuri (figura 3.9.):

-costuri implicate în prevenirea pierderilor şi erorile;

-costuri provenite din testări;

-costuri cauzate de pierderi care apar în cadrul companiei (costuri interne);

-costuri rezultate din pierderi care apar după livrarea la beneficiari (costuri externe.)

Mărimea acestor costuri ale calităţii poate fi influenţată nu numai de îmbunătăţirea proceselor de producţie şi control, folosirea unor metode de măsură mai precise, dar şi de o angajare mai mare, de un sens mai accentuat al responsabilităţii şi o pregătire profesională mai bună cât şi de informarea angajaţilor. O reducere a costurilor totale ale calităţii poate fi realizată prin reducerea costurilor datorate pierderilor şi erorilor, lucru care se realizează în timp.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

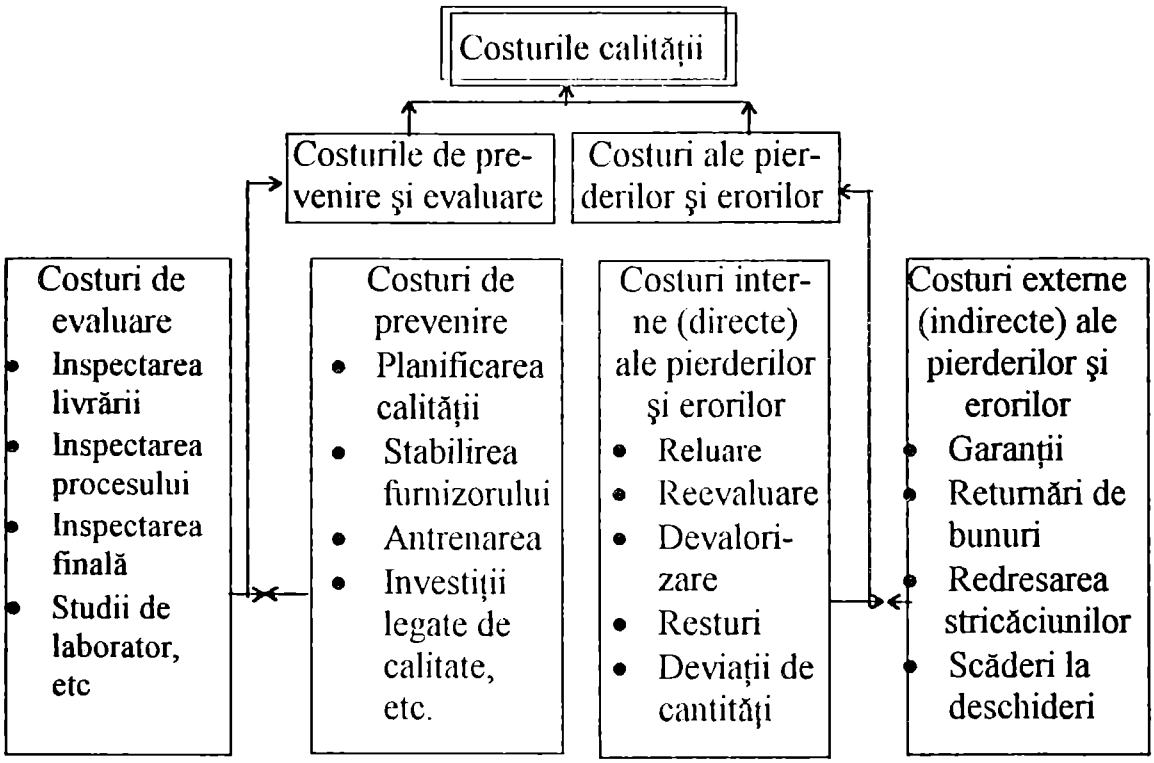


Figura 3.9. - Împărțirea costurilor calității

3.4. Planificarea calității, controlul calității, inspectarea calității

În cadrul planificării calității, trăsăturile de calitate cu care este înzestrat un produs, proces sau serviciu, sunt definite și evaluate în raport cu condițiile tehnice și cu cerințele beneficiarului. Inspectarea calității permite să se determine dacă un produs, proces sau serviciu îndeplinește cerințele de calitate; ea este împărțită în planificarea testării, conducerea studiului și prelucrarea datelor, așa cum este prezentat sugestiv în figura 3.10.

În final, controlul calității utilizează date test rezultate din inspectarea calității pentru controlul calității producției și, dacă este necesar, aplică măsuri corective pentru un proces de producție aflat în derulare.

Din această scurtă descriere rezultă că la asigurarea calității totale, principala considerație trebuie să fie acordată inspectării calității deoarece activitatea sa individuală acoperă toate etapele de producție cuprinse într-o companie sau unitate de producție.

3.5. Semnificația asigurării calității pentru și în chimia analitică

În analiza chimică, ca de altfel în multe alte domenii, utilizarea metodelor validate de testare a calității în vederea asigurării acurateței rezultatului testului, a devenit un subiect cu semnificație crescută și fundamentală. Aici, analiza chimică și asigurarea calității sunt combinate. Pe de o parte, analiza chimică este o parte integrantă și furnizează datele necesare construirii asigurării calității spre a obține rezultatele dorite. Pe de altă parte aceste date analitice trebuie să fie validate de către măsurările relative ale asigurării calității (QA) integrale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

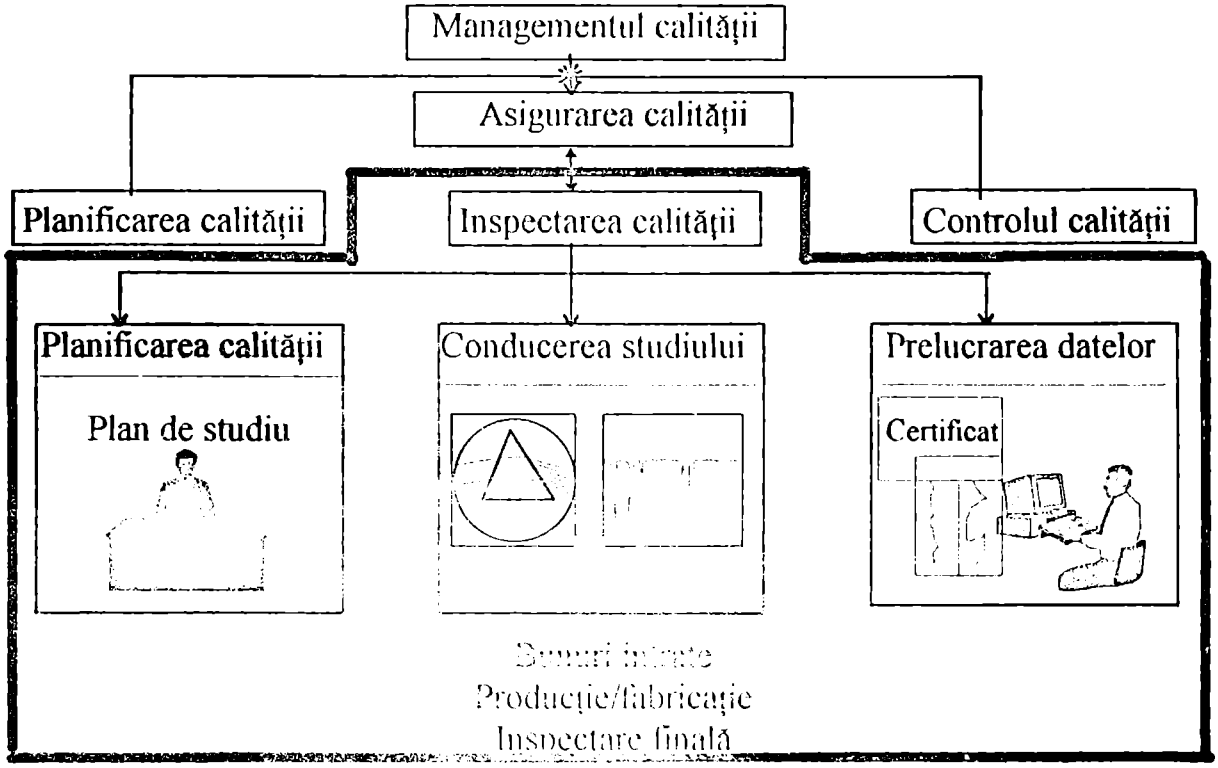


Figura 3.10. - Organizarea asigurării calității

În ultimii ani au fost elaborate mai multe standarde şi ghiduri internaţionale şi europene, care stipulează cerinţele pentru competenţa şi acceptarea laboratoarelor de testare. În acest context, trebuie menţionate următoarele:

a) Standarde internaţionale şi ghiduri care stau la baza asigurării calităţii şi a activităţilor înrudite:

ISO 8402/1986, 1962 intitulat: *Managementul calităţii şi asigurarea calităţii-vocabular.*

ISO 9000/1987, 1994 intitulat: *Standarde pentru managementul calităţii şi asigurarea calităţii. Îndrumări pentru selectare şi utilizare.*

ISO 9001/1987, 1994 intitulat: *Sistemele calităţii. Model pentru asigurarea calităţii în proiectare/dezvoltare, producţie, instalare şi servicii.*

ISO 9002/1987, 1994 intitulat: *Sistemele calităţii. Model pentru asigurarea calităţii în producţie şi instalare.*

ISO 9003/1987, 1994, intitulat: *Sistemele calităţii. Model pentru asigurarea calităţii în inspectarea finală şi testare.*

ISO 9004/1987, 1994 intitulat: *Îndrumări referitoare la managementul calităţii şi elemente ale sistemului calităţii.*

ISO 10011/1-1991 intitulat: *Îndrumări pentru auditarea sistemelor calităţii. Partea 1. Auditarea.*

ISO 10011/2-1991 intitulat: *Îndrumări pentru auditarea sistemelor calităţii. Partea 2. Criterii de calificare.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISO 10011/3-1991 intitulat: *Îndrumări pentru auditarea sistemelor calității Partea 3. Managementul programelor de audit.*

ISO 10012/1992 intitulat: *Cerințele asigurării calității pentru echipamentul de măsurare.*

Ghidul ISO 25 intitulat: *Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de testare.*

Ghidul ISO 38 intitulat: *Cerințe generale pentru acceptarea laboratoarelor de testare.*

Ghidul ISO 49 intitulat: *Îndrumări pentru dezvoltarea manualului calității pentru laboratoarele de testare.*

Ghidul ISO 9000 intitulat: *Standarde internaționale pentru calitatea managementului.*

b) Standarde europene care stau la baza asigurării calității și a activităților înrudite:

EN 45001 intitulat: *Criterii generale pentru operarea laboratoarelor de testare*

EN 45002 intitulat: *Criterii generale pentru evaluarea laboratoarelor de testare*

EN 45003 intitulat: *Criterii generale pentru organismele de acreditare a laboratoarelor*

EN 45011 intitulat: *Criterii generale pentru verificarea echipelor care lucrează pentru certificarea produselor*

EN 450012 intitulat: *Criterii generale pentru verificarea echipelor care lucrează pentru certificarea sistemelor de acreditare*

EN 450013 intitulat: *Criterii generale pentru verificarea echipelor care lucrează pentru certificarea personalului*

EN 450014 intitulat: *Criterii generale pentru declarația de conformitate a produsului*

c) Documente CITAC

Ghidul internațional de asigurare a calității pentru laboratoarele de analiză chimică

Ghidul internațional de calitate în chimia analitică

d) Principiile și normele de bună practică în laborator și în fabricație

GLP - Buna practică în laborator

GLPA - Buna practică în laboratorul automat

GMP - Buna practică de fabricație

Standardele și ghidurile ISO enumerate mai sus constituie ghidurile directoare pentru selectarea și aplicarea standardelor pentru managementul calității, pentru elementele unui sistem de asigurare a calității și nivelele controlului asigurării calității. Ghidul ISO 49 dă o schemă pentru conceperea unui manual al calității și include, ca parte esențială, cerințele pentru hotărârile ce trebuie luate în legătură cu aplicarea și monitorizarea instalațiilor de măsură și testare (echipamente și materiale) precum și înregistrarea de date înrudite.

Acest proces de întocmire a manualelor de calitate pentru laboratoarele de analiză chimică este în plin progres și probabil destul de complet într-un număr de cazuri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cadrul asigurării calității produselor, examinarea chimică este inclusă, de obicei, în măsurările orientate spre produse de către inspectarea calității. Așa cum deja s-a menționat, rezultatele cercetărilor de analiză chimică sunt parte a rezultatelor măsurării și evaluarea criteriilor care decurg din sistemul de management al calității și contribuie la o asigurare a calității coordonate și, în privința fazelor individuale ale proceselor de producție, acestea pot avea chiar o semnificație crucială.

De aici este clar că trebuie utilizate metodele de testare la determinarea compoziției chimice cu o precizie raportată la necesitățile particulare. Mai mult, în anumite circumstanțe, trebuie luate în considerare și întârzierile. Evident, vor fi aplicate cele mai economice proceduri dacă îndeplinesc cerințele.

Asemănător tuturor metodelor de testare, metodele analizei chimice nu sunt lipsite de erori. Se știe că eroarea totală este compusă dintr-o contribuție sistematică și una aleatoare. Eforturile fiecăruia implicat în realizarea unui produs, trebuie direcționate către minimalizarea erorilor sistematice și aleatoare. Pe lângă instalațiile tehnice necesare, acest lucru necesită personal cu o calificare înaltă și management de personal direcționat în acest scop; ambele aspecte vor fi discutate în cele ce urmează.

3.6. Competența laboratoarelor de testare. Manualul calității

Rezultatele analizei chimice constituie, după cum s-a menționat deja, o parte importantă a rezultatelor măsurărilor și criteriilor de evaluare care contribuie la asigurarea calității orientate spre obligații, mărimea și conținutul lor fiind definite de standardele și ghidurile menționate anterior. În acest moment este potrivit să fie prezentat Ghidul ISO 25 intitulat *"Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de testare"*, ca un document relevent în acest context.

Un laborator de testare este definit ca un laborator "care măsoară, examinează, testează, calibrează sau determină caracteristicile sau performanțele materialelor sau produselor." Această definiție se potrivește cel mai bine pentru laboratoarele industriale care efectuează analize chimice în asociere cu fabricarea produselor standardizate. Întrucât un astfel de laborator trebuie să aibă o structură organizatorică incluzând un sistem al calității, este interesant să se treacă prin diferitele recomandări ale ghidului.

Cerința de a fi legal identificabil nu are legătură cu discuția prezentată aici, dar dacă cineva se gândește la legislația în stringentă creștere ce predomină în legătură cu protecția consumatorului, lucrătorilor și a mediului, în multe țări, ea pare a fi o cerință programatică. Necesitatea unor reguli de securitate adecvate pentru protecția drepturilor proprietarilor și informațiile confidențiale se referă mai mult la operatori, ca și companie independentă de testare, decât la laboratorul industrial. Oricum, în vremurile prezente, aceste măsuri trebuie încurajate pentru toate tipurile de laboratoare cât și reglementările stricte de siguranță, așa cum s-a subliniat mai sus, în diverse conexiuni. Un mediu de lucru plăcut și sigur este un lucru necesar pentru obținerea unor produse de calitate, în cazul de față, măsurări!

Programele interne de asigurare a calității ale laboratoarelor de testare trebuie să fie adecvate tipului, domeniului și volumului lucrului de efectuat. Aceste programe trebuie să fie documentate într-un manual al calității, care servește ca o carte de legi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interne ale unui concept şi care este baza oricărui sistem de bilanţ; o atenţie specială trebuie acordată faptului că toată informaţia referitoare la un sistem bilanţ (audit) trebuie luată de la el sau raportată la el.

Proiectarea unui manual al calităţii implică astfel cunoaşterea specială a bazelor şi cerinţelor asigurării calităţii pentru a îndeplini aceste cerinţe. Seminarii oferite de diferite organisme intenţionează să umple golurile de cunoştinţe în domeniul asigurării calităţii.

Un manual al calităţii pentru laboratoarele analitice este sub-divizat în mai multe secţiuni, astfel următoarea. secvenţă de diviziuni poate fi considerată ca exemplu:

Revizuiri
0. Cuprins
1. Formularea calităţii
2. Scopul
3. Baza sistemului de management al calităţii
4. Premize şi instalaţii
5. Organizarea
6. Cuantificări de personal
7. Procurarea de echipament de măsură, testare şi agenţi de testare
8. Echipament de măsură şi testare şi agenţi de testare
9. Verificarea echipamentului de măsură şi testare şi a agenţilor de testare
10. Controlul testării
    -Sampling
    -Etichetarea probei
    -Transportul probei
    -Prepararea probei
    -Referinţe încrucişate către alte unităţi organizatorice
11. Testare
12. Asigurarea calităţii
    -Analize de control
    -Materiale de referinţă
    -Analize ale învelişului
    -Strategii pentru urgenţe
    -Bilanţul calităţii interne
13. Documentare
    -Rapoarte de testare
    -Servicii de actualizare
14. Documente pertinente, reglementări şi îndrumări.

Termenii utilizaţi ca titluri în această secvenţă vor fi explicaţi sau exemplificaţi în cele ce urmează:

Lista revizuirilor trebuie să indice starea efectivă a manualului calităţii, arătând pentru fiecare secţiune individuală versiunea curentă valabilă cu data sa de expirare. Mai mult, o listă a fiecărei persoane ce posedă o copie numerotată a manualului calităţii trebuie să fie disponibilă în orice moment. O copie a chitanţei semnate a fiecărei persoane posesoare a manualului calităţii trebuie ţinută împreună cu lista

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

menţionată. Manualul calităţii nu poate fi copiat total sau parţial fără permisiunea expresă în scris dată de departamentul responsabil de emiterea sa.

Cuprinsul evidenţiază temele manualului calităţii şi este, ca şi toate celelalte pagini, sub controlul serviciului de actualizare.

Declaraţia inductivă de implementare defineşte scopul manualului calităţii; ea conţine în plus, angajamentul departamentului responsabil al companiei de a adera la sistemul de calitate descris.

O posibilă formulare a acestui aranjament poate fi: Acest manual al calităţii (QM) descrie în detaliu sistemul de management al calităţii (QMS), care este valabil pentru laboratorul analitic în cadrul .... (Departamentul, Managementul...) care se angajează să urmeze sistemul calităţii (QS) descris aici. Personalul laboratorului analitic este instruit să-şi îndeplinească obligăţiile în condordanţă cu obligaţiile prevăzute în manualul calităţii. Aceasta este urmată de numele persoanei (persoanelor) sau a departamentului (departamentelor) implicate şi semnătura (semnăturile) persoanei (persoanelor) responsabile.

Scopul aplicării în cadrul companiei şi baza sistemului de management vor fi explicate ulterior. În scopul aplicării, se specifică, de obicei, că scopul sistemului de calitate este de a atinge şi menţine un standard (nivel) înalt al calităţii pentru toate activităţile de testare. Este parte a politicii calităţii laboratorului analitic însuşi în cazul unei instituţii independente sau a companiei de care aparţine laboratorul analitic.

Manualul calităţii descrie elementele sistemului de management al calităţii (QMS) pentru testarea chimică şi realizarea sa în domeniile de lucru individuale. Tot personalul este obligat să observe reglementările stipulate în acest manual pentru domeniul lor de activitate. Conducerea departamentului este responsabilă pentru conducerea testelor conform manualului calităţii.

Manualul calităţii conţine specificaţii fundamentale despre instrucţiuni pentru testare şi documentare şi, în continuare, descrierea unor metode şi proceduri de testare care servesc la asigurarea calităţii testării.

Activitatea unui laborator analitic de testare nu poate fi supusă influenţelor care să împiedice judecata tehnică şi nici vreo persoană sau organizaţie exterioară nu poate fi în vreo poziţie de a influenţa cercetările sau rezultatele. Remuneraţia personalului nu trebuie să depindă nici de numărul testelor efectuate şi nici de rezultatele lor.

Seria de standarde ISO/DIN 9000 la 9004, EN 29000-29004 sau EN 45000ff, constituie baza pentru sistemul QM descris de un manual al calităţii. Mai mult, Principiile unei Practici Bune de Laborator (Principiile GLP) înglobate, de exemplu, în German Chemikaliengesetz (Legea germană a chimicalelor, Legea pentru protecţia împotriva materialelor periculoase-Chim. G., 16 Sept. 1980, BGBI, p 1718ff) sunt luate în consideraţie.

Alte secţiuni acoperă hotărâri despre premisele şi instalările utilizate şi despre organizarea departamentului respectiv (diagrama).

Declaraţiile despre premise şi instalare trebuie să conţină următoarele date generale:

Pentru a garanta că cercetările pot fi efectuate fără influenţe exterioare, premisele pentru care sunt disponibile planuri ale clădirii concordă în îndrumările de laborator prevăzute de principalele asociaţii pentru asigurarea împotriva accidentelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în industria chimică (Employment Accident Insurance Fund of the Chemical Industry) sau cu reglementările referitoare la locurile de muncă. Au fost luate măsuri adecvate pentru a se asigura că influenţele din mediul înconjurător nu stânjenesc calitatea necesară activităţilor analitice. Pentru activităţi speciale există măşti care permit, în cazuri speciale, lucrul, de exemplu, cu acizi sau solvenţi organici.

Iluminarea locurilor de muncă este în acord cu reglementările şi nu este orbitoare. Depozitarea chimicalelor precum şi etichetarea şi depozitarea recipientelor urmează regulile GLP sau reglementările respective. Pe lângă conducerea laboratorului, personalul pentru siguranţă asigură respectarea prevederilor de siguranţă în laborator. Indicatoarele avertizează oamenii că este interzisă intrarea neautorizată în încăperile de testare chimică.

Secţiunea referitoare la calificarea personalului conţine criteriile de calitate valabile aplicabile la fiecare nivel organizaţional. Aceasta este însoţită de o documentare a descrierii muncii conform domeniului de activitate şi de certificare pentru perfecţionarea profesională viitoare şi cursuri de perfecţionare.

În final, manualul calităţii conţine informaţii despre documentarea rapoartelor testelor despre controlul de schimb. După consultarea cu beneficiarul, rezultatele testelor sunt transmise ca raport scris prin poştă, telex sau telefax sau prin transfer electronic de date. Departamentele individuale ale companiei păstrează o perioadă de timp aceste rapoarte ale testelor în formă scrisă sau electronică. Perioada de păstrare în siguranţă depinde de tipul materialului testat. Informaţia din acest domeniu este închisă, în general, în documentaţie păstrată în departamentul laboratorului respectiv.

Orice manual al calităţii, inclusiv toate documentaţiile şi instrucţiunile, este supus revizuirii. Toate documentele sunt revizuite anual. Perioada responsabilă pentru serviciul de actualizare este managerul responsabil al laboratorului analitic. El poate cere sprijin oricăruia din personalul său implicat direct. După revizuire sau modificare el informează unitatea centrală pentru asigurarea calităţii din companie şi toate persoanele implicate care sunt responsabilităţile ca rezultat al revizuirii sau îi dotează cu paginile înlocuite din manualul calităţii. Aceste modificări sunt trecute la documente şi o copie a vechii versiuni este salvată. Lista revizuirilor dă o explicaţie (informare) despre modificările care au fost făcute. Documentele, reglementările şi îndrumările relevante sunt listate la sfârşitul manualului calităţii. Acestea sunt ghidurile ISO/IEC, standardele ISO/IEC precum şi îndrumarele germane VDI/VDE/DGQ menţionate mai sus, sau în instrucţiuni de aplicare internă.

În manualul calităţii există multe generalităţi, cum ar fi chestiuni de ordin organizatoric, dar cele mai importante sunt următoarele:

-responsabilităţile operaţionale şi funcţionale şi serviciile aparţinând calităţii, astfel încât fiecare membru al colectivului să-şi cunoască domeniul şi limitele de responsabilitate;

-procedee generale de asigurare a calităţii;

-procedee de asigurare a calităţii specifice pentru fiecare test;

-unde este potrivit se vor aplica testele expert, se vor utiliza materiale de referinţă, etc.;

-procedura de preocupări pentru activităţi de cercetare şi rezolvarea nemulţumirilor tehnice, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sistemul de calitate trebuie revizuit sistematic şi periodic. Referitor la colectiv, cerinţele pentru educaţia, practica şi experienţa necesare trebuie să fie în concordanţa cu scopurile operaţionale.

Natural, laboratorul trebuie să fie dotat sau să aibă acces la toate echipamentele de măsură necesare pentru testele cerute, de exemplu, de standard(e). Instrucţiunile de menţinere trebuiesc urmărite şi trebuie ţinute înregistrările fiecărui articol mare al echipamentului. Înregistrările de calibrare ale instrumentelor de măsură sunt importante, în particular.

După cum ştie orice analist, calibrarea echipamentelor de testare este, indiscutabil, cel mai important lucru în asigurarea calităţii măsurărilor (în plus faţă de sampling). Într-un laborator de testare ce lucrează ca agenţie oficială sau care cere aprobarea unei organizaţii sau autorităţi să fie recunoscută competentă tehnic pentru o anumită sarcină cum ar fi controlul mediului, controlul siguranţei produsului, programul de calibrare trebuie ridicat la un nivel foarte înalt. În laboratoarele industriale normale, cerinţele nu sunt la fel de stringente, dar trebuie să îndeplinească cerinţele impuse de standardul de produs, sau, de exemplu, de sistemul de certificare. Cu toate acestea, toate măsurările trebuie să aibă un scop. Ca o siguranţă globală, programul de calibrare trebuie să fie desemnat şi operat într-un mod care să asigure că măsurările (unde este fezabil) sunt raportate la standardele naţionale de măsură şi, unde se poate, la standardele internaţionale de măsură specificate de CIPM. Urmărirea presupune un lanţ neîntrerup de comparaţii. Unde acest lucru nu este aplicabil, laboratorul de testare este obligat să furnizeze o evidenţă satisfăcătoare a corelaţiei sau acurateţei rezultatelor testului, de exemplu, prin participarea la un program de cooperare interlaboratoare.

Standardele de referinţă şi materialele de referinţă sunt supuse, de asemenea, cerinţelor urmăririi la standardele naţionale şi internaţionale şi, respectiv, la materiale de referinţă.

Procedeele şi metodele de testare, împreună cu instrucţiuni relevante despre utilizarea şi operarea tuturor echipamentelor necesare, se aşteaptă a fi documentate. Prepararea şi mânuirea itemurilor test ca şi tehnicile standard de testare necesită, de asemenea, instrucţiuni care trebuie ţinute la zi şi mereu la dispoziţia colectivului.

Acolo unde rezultatele sunt derivate prin tehnici electronice de procesare a datelor, stabilitatea sistemului trebuie controlată astfel încât să nu afecteze acurateţea rezultatelor.

Mai mult, Ghidul ISO 25 furnizează instrucţiuni pentru mânuirea itemurilor de testat şi pentru mediul de laborator propriu lucrului. Acestea sunt relevante din punctul de vedere al garantării măsurărilor de înaltă calitate.

Într-o secţiune anterioară s-a ajuns superficial la topica mediului în care sunt efectuate testele, cu alte cuvinte, au fost discutate pe scurt cheltuielile de investiţie şi menţinere a laboratoarelor chimice. Se ştie bine că astăzi este foarte scumpă funcţionarea unui laborator de analiză chimică şi ca atare conducerea oricărei companii este foarte temătoare din cauza acestui lucru. Asemenea tipuri de service au "costuri destul de tangibile, dar şi ceva tipuri de beneficii intangibile"; acesta este motivul pentru care şeful diviziei de chimie analitică trebuie să fie între-adevăr foarte bine pregătit când apără alocaţiile bugetare pentru achiziţii noi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un program complet de asigurare a calităţii, sau planul său bazat pe hotărâri realiste de creştere a productivităţii datorită îmbunătăţirilor în tehnicile de măsurare care să ducă la nemulţumiri şi respingeri cât mai puţine, astăzi este singura cale de a-i convinge pe cei care ţin "punga cu bani", că sunt preferabile şi binevenite investiţiile într-un laborator de analiză chimică.

În final Ghidul ISO 25 dă un sfat bun pentru menţinerea unui sistem de înregistrare, care în multe ţări este reglementat prin lege. Laboratorul trebuie să reţină, prin înregistrare, toate observaţiile originale, calculele şi datele originale obţinute, calculele şi datele derivate, înregistrările de calibrare şi înregistrările finale de testare pentru o perioadă de timp corespunzătoare.

"Produsul" laboratorului de testare, înregistrarea test, trebuie pregătită într-un mod care să prezinte clar rezultatele testului, exact şi neambiguu, începând cu data recepţionării itemului test. Trebuie să conţină identificări ale specificării testului, metodei şi procedeului, descrierea procedurii de sampling unde sunt relevante măsurări, examinări şi date derivate împreună cu exprimarea incertitudinii de măsurare pentru a menţine itemurile principale.

Acest document formulează apoi atestarea calităţii lucrului analitic efectuat, fructele unei lupte lungi şi plictisitoare. Dar asta nu reprezintă finalul însăşi: valoarea analizei sau testului este transferată produsului standardizat, ca de exemplu, unde se manifestă însuşi ca o valoare adăugată produsului. Nu este greu de dedus, în acest context, ce consecinţe au măsurările prost efectuate.

Ghidul ISO 25 este un document bun şi util care asigură dezvoltarea în continuare a programului de asigurare a calităţii.

3.7. Calificarea personalului şi a echipamentului de laborator

Într-o secţiune anterioară (3.2) s-a precizat că termenul calitate provine dintr-o combinare perfectă a factorilor: om, maşină, metodă şi material şi, ca urmare, asigurarea efectivă a calităţii presupune luarea în considerare, în egală măsură, a tuturor celor patru factori. În cele ce urmează vor fi luaţi în considerare primii doi factori: omul (personalul unei companii producătoare de bunuri sau servicii) şi maşina (echipamentul, respectiv instrumentele de laborator).

Succesul măsurărilor efectuate într-un laborator analitic în vederea asigurării calităţii acestor măsurări, ca aplicare pozitivă a tehnicilor moderne, necesită specialişti calificaţi şi motivaţi. Pe lângă experienţa profesională, calificarea personalului absolut necesară se obţine prin perfecţionarea internă şi externă orientată către serviciu; mărimea acesteia este documentată şi poate fi verificată în orice moment. Metoda de testare "high-tech" aplicată de membrii neexperimentaţi sau necalificaţi ai personalului, pot conduce la probleme serioase pentru industrie şi societate datorită rezultatelor "proaste" obţinute şi a interpretărilor eronate asociate. Aici "testatorul" este un inel dintr-un lanţ care se întinde de la dezvoltarea materialelor ce conduc la progresul tehnic, la producţia de calitate a bunurilor ce trebuie să îndeplinească cerinţele pieţei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În această ordine de idei, calificarea echipamentului de laborator şi a personalului acestuia, are o pondere deosebită. Pentru a îndeplini sarcinile laboratorului se fac eforturi constante pentru a utiliza cea mai modernă tehnologie. Acestea conduc la un echipament înalt specializat pentru a îndeplini cerinţele produsului şi la un înalt nivel de cunoaştere şi experienţă a tuturor lucrătorilor. Organizarea şi echipamentul unui laborator analitic nu trebuie să permită doar o realizare optimă a temei, dar - după cum s-a arătat - trebuie să fie în concordanţă cu cerinţele managementului calităţii şi, dacă este necesar, cu cerinţele legale (de exemplu: printre altele măsurările de verificare şi echipamentul de testare, performanţele analizelor de control). Pentru laboratoare, acestea pot însemna fie o lărgire a domeniului activităţilor sau sarcini total noi pentru care trebuie dezvoltate metode şi tehnici noi.

Progresul realizat în proiectarea şi construirea aparaturii ştiinţifice are două aspecte semnificative pentru validarea rezultatelor analitice: pe de o parte, aplicarea tehnicilor instrumentale reduce mult numărul etapelor de analiză, comparativ cu procedeele chimice; aceasta duce la o scădere a erorii sistematice şi întâmplătoare. Pe de altă parte, utilizarea de echipament asistat de calculator duce la rezultate mai exacte prin prevenirea erorilor generate de citirea instrumentelor de măsură, de calcul sau de greşeli de transmisie. Ca rezultat, trebuie acordată o mare grije promovării echipamentului de măsură şi testare. Înainte de producerea unui dispozitiv analitic sau de laborator (echipament de măsură şi testare) este analizată "încrederea în calitatea furnizorului". Criteriile de selectare se referă la echipamentul de măsură şi testare specifică. Aceasta constă în faptul că producătorul efectuează cercetări analitice extensive pe bază de probe pregătite de companie. La livrare, tot echipamentul de măsurare şi control trebuie supus unei cercetări amănunţite. Această cercetare trebuie să includă cel puţin: o inspectare vizuală a itemurilor pentru orice defecţiune, o verificare a itemurilor furnizate pentru conformitate cu cerinţele specificate în ordinul de comandă şi, dacă este oportun, o examinare a documentaţiei furnizate. Echipamentul de măsură şi testare care nu îndeplineşte condiţiile nu trebuie trecut în inventar.

Chimicalele necesare testării sunt comandate la producători cunoscuţi, pe baza declaraţiei lor de conformitate. Fiabilitatea acestor chimicale este stabilită constant prin determinarea blancului analitic. Toate instrumentele analitice şi de laborator (echipament de măsură şi testare) utilizate în analiza pentru asigurarea calităţii, sunt înregistrate într-un mod adecvat în manualul calităţii (QM). Aceste înregistrări trebuie să includă următoarele:

-descrierea echipamentului de măsură şi testare;
-producătorul, tipul, numărul de serie;
-anul fabricaţiei;
-condiţii de operare;
-modificări instrumentale (tipul, aparatul, data);
-domenii analitice de aplicare;
-documente de întreţinere şi informaţii despre intervalele de menţinere.

Fişierele de instrument utilizate ca documentaţie într-un manual al calităţii sunt clasificate, în general, în raport cu produsul şi aplicaţia, şi conţin specificaţiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

instrumentului; condiţiile de operare şi domeniile de aplicare analitică. Instrucţiuni de întreţinere şi certificate de întreţinere constituie parte a documentaţiei despre verificarea echipamentului de măsură şi testare. În plus, faţă de instrumentele şi sistemele utilizate în mod curent pentru analiza instrumentală, se utilizează şi echipament de laborator standardizat, de exemplu, în cazul laboratoarelor germane:

-aerometre	DIN 12790 şi DIN 12791
-biurete	DIN 12700
-paharе Erlenmeyer	DIN 12380
-baloane cotate	DIN 12664
-cilindrii gradaţi	DIN 12680 şi DIN 12685
-hârtie de filtru	DIN 12448
-pipete	DIN 12787, 12689, 12691
-baloane cu fund plat şi rotund	DIN 12347
-termometre	DIN 12775, 12778, 12781, 12784, 12785, 12789
-creuzete	DIN 12904

Balanţele analitice necesare studiilor chimice sunt procurate în concordanţă cu criteriile de precizie necesare şi sunt verificabile la intervale regulate. Într-o documentaţie legată de această structură, toate balanţele trebuiesc înregistrate conform următoarelor criterii:

-producătorul, tipul, numărul de serie;
-anul fabricaţiei;
-amplasarea curentă;
-orarul verificărilor şi documentaţia de verificare finală.

3.8. Măsuri pentru asigurarea calităţii în practica analitică

3.8.1. Verificarea echipamentului de măsură şi testare

În afară de înregistrările referitoare la echipamentul de măsură şi testare, manualul calităţii furnizează şi dovada utilizării lor corecte. Acest set de probleme include verificarea echipamentului de măsură şi testare (calibrarea unui instrument de măsură şi testare prin intermediul probelor de recalibrare), determinarea intervalelor de recalibrare şi a criteriilor pentru evaluarea rezultatelor analitice în cadrul verificării echipamentelor de măsură şi testare. Deşi descrierea procedeelor de calibrare constituie parte a instrucţiunilor de operare, instrucţiunile pentru recalibrare sunt subiectul unei documentaţii separate. Calibrarea echipamentului de măsură şi testare este documentată regulat. Când rezultatele sunt nesatisfăcătoare, sunt luate măsuri pentru îndepărtarea echipamentului de la utilizare şi repararea lui. Rezultatele recalibrării sunt prezentate sub forma diagramelor de control.

Balanţele analitice utilizate pentru asigurarea calităţii sunt verificate la intervale de timp fixe prin intermediul unui set de mase de referinţă calibrate oficial. Rezultatele verificării trebuiesc trecute într-un document de tipul tabelului 3.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.1. - Exemplu de document utilizat pentru înregistrarea verificării regulate a balanţelor analitice.

Tipul			xy		
Numărul de serie			.....		
Domeniu Sensibilitate			max 100 g		
Mase de referinţă utilizate			masa nominală	deviaţia admisibilă	
Masa de referinţă 1			10,0000 g	±0,0010 g	
Masa de referinţă 2			1,0000 g	±0,0004 g	
Masa de referinţă 3			0,1000g	±0,0002 g	
Rezultatele controlului maselor					
Data	Masa 1	Masa 2	Masa 3		Semnătura
05.01.19..					
05.02.19..					
05.03.19..					
05.04.19..					
05.05.19..					

3.8.2. Controlul testării şi instrucţiuni de testare

Controlul testării cuprinde: sampling-ul, etichetarea probelor, transportul probelor şi prezentarea probelor. Acesta este influenţat prin legăturile sale cu alte unităţi organizatorice (diviziuni ordonatoare ale companiei sau beneficiarilor externi).

Samplingul se efectuează fie de către beneficiar, fie de către laboratorul analitic. În fiecare caz este necesară expertiza analitică înalt specializată. Un flux de lucru nederanjat poate fi garantat doar dacă manualul calităţii conţine proceduri pentru sampling, etichetarea probelor (identificare) precum şi pentru transport. În general, laboratorul analitic prepară mereu probe, acest lucru se face într-un mod raportat la substanţă dar şi ca problemă analitică prin procedee predeterminate descrise în manualul calităţii.

În cadrul asigurării calităţii în laboratorul analitic, trebuie stabilite instrucţiuni de testare neambigue (descrierea procedurii analitice) pentru toate componentele de determinat în materialele aflate sub asigurarea calităţii. Aceste instrucţiuni includ date despre echipamentul ce trebuie utilizat şi despre reactivii necesari, conţin o descriere detaliată a procedurii analitice incluzând calibrarea şi informaţii despre precizia şi acurateţea procedurii (de exemplu, vezi figura 3.11.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Documentația pertinentă pentru QM-Laboratorul analitic	
Instrucțiuni test pentru determinarea .....(Element/Matrice)	Număr de referință
Scopul ..... Principii teoretice: (scurtă descriere a principiilor chimice şi fizice; formularea reacției dacă este disponibilă) Reactivi ..... Operare (descrierea completă a procedurii analitice) Titru .... Variația admisibilă: (Material de referință (indicarea materialului de referință pentru verificarea procedurii pentru construcția funcției de analiză) Acțiuni în cazul deviațiilor (descrierea procedurii....	
Persoana responsabilă pentru studiu (semnătura persoanei în cauză) (Semnătura) (Semnătura)	
Prima ediție: Variabilitate	Revizia nr.: Data

Figura 3.11. - Caracteristicile unei proceduri analitice

3.9. Măsuri analitice pentru asigurarea calității

3.9.1. Analize de control

În cadrul măsurărilor analitice pentru asigurarea calității o atenție deosebită trebuie acordată încrederii în rezultatele analitice (validare). În plus, față de reducerea erorilor analitice prin dezvoltările tehnicii şi perfecționarea personalului, producerea materialelor de referință şi participarea lor la teste de comparație interlaborator, sunt măsuri care includ necesitatea efectuării regulate de analize de control. O primă măsură de siguranță a tuturor studiilor analitice este efectuarea de determinări duplicate cu o evaluare statistică ulterioară a rezultatelor. Dacă valorile individuale diferă mai mult decât este prevăzut pentru tehnica aplicată, se efectuează "analiza de control". Dacă pe parcursul acestor analize de control apar deviații inadmisibile şi inexplicabile direct, atunci este posibil ca utilizarea acestui echipament de măsură şi testare să fie suspendat pentru cercetări ulterioare.

O altă măsură pentru validarea datelor analitice este efectuarea de analize de control pe probe alese la întâmplare şi conform cu procedeele de testare bine

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determinate şi/sau proceduri de referinţă recunoscute. Aceasta înseamnă o creştere a cheltuielilor; oricum aceasta trebuie considerată necesară în raport cu posibilele daune rezultate din neefectuarea lor. Rezultatele acestor analize de control sunt trecute ca document sub forma unor diagrame de control al calităţii.

În acest context este desigur de interes de a obţine o estimare a cheltuielilor necesare asigurării calităţii. Cheltuielile totale efectuate în laboratoare pentru validarea rezultatelor analice şi controlul lor diferă de la un laborator la altul; oricum se poate pleca de la presupunerea că ele reprezintă până la 30 % din cheltuielile totale de laborator în timp şi costuri. De la acest fapt rezultă analize de calitate comparabilă şi prin existenţa experienţei corespunzătoare.

3.9.2. Utilizarea materialelor de referinţă

Utilizarea materialelor de referinţă certificate şi participarea la studii de colaborare interlaboratoare sunt instrumente eficiente de stabilire a calităţii. Ghidul ISO intitulat "Termeni şi definiţii utilizate în legătură cu materialele de referinţă" oferă următoarea definiţie pentru materialul de referinţă: *"un material sau o substanţă pentru care una sau mai multe proprietăţi sunt suficient de bine stabilite pentru a fi utilizate pentru calibrarea unui aparat, stabilirea unei metode de măsurare sau atribuirea de valori materialelor"*. Un material de referinţă poate fi sub forma unui gaz, lichid sau solid, pur sau amestecat sau chiar un produs simplu fabricat. În schimb, un material de referinţă certificat este definit ca *"un material de referinţă pentru care una sau mai multe valori ale proprietăţilor sale sunt certificate printr-un procedeu tehnic valabil, însoţit sau urmărit de un certificat sau de alte documente eliberate de un organism de certificare"*. Organismul de certificare poate fi o organizaţie sau o companie publică sau particulară care trebuie să fie competentă tehnic.

Materialele de referinţă sunt larg utilizate deoarece permit transferul dintr-un loc în altul a valorilor cantităţilor fizice, chimice, biologice şi tehnologice, măsurate sau atribuite. Toate felurile de materiale de referinţă joacă un rol tot mai important în activităţile internaţionale de standardizare. Utilizarea lor intensă pentru calibrarea instrumentelor de măsură, pentru evaluarea sau verificarea metodelor de analiză şi pentru desfăşurarea unor programe de asigurare a calităţii pe termen lung, a dus la creşterea cerinţelor pentru diferitele materiale noi, cu proprietăţi deosebite. Producerea materialelor de referinţă de înaltă calitate este foarte pretenţioasă tehnic şi, desigur, în acelaşi timp destul de costisitoare.

Atunci când se ia în considerare validarea rezultatelor analitice, o importanţa fundamentală trebuie atribuită materialelor de referinţă (RM) şi a materialelor de referinţă certificate (CRM). CRM-urile, adică materialele de referinţă cu cantităţi de substanţă confirmate, sunt produse şi distribuite de organizaţii şi instituţii recunoscute internaţional. CRM-urile utilizate pentru asigurarea calităţii sunt ţinute la îndemână în laboratoarele implicate. Rezultatele obţinute utilizând aceste materiale sunt înregistrate în departamentul implicat. În laboratoarele analitice, conform standardelor citate, pentru calibrare se utilizează materiale de referinţă ("standarde de calibrare")

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

precum şi pentru control ("produse de control pentru analize"). Oricum trebuie avut în vedere că doar datele certificate nu garantează succesul, adică aplicarea corectă a materialelor de referinţă. În funcţie de materialul cercetat sau de tehnica aplicată, este necesară o evaluare de specialist şi o alegere în funcţie de problemă. Rezultă deci că o aplicaţie legată de obiectiv fie a unei tehnici analitice (instrumentale), fie a unui standard de calibrare, impune un specialist perfecţionat profesional.

3.9.3. Studii interlaboratoare

Pentru a ajunge la metodele de analiză standardizate, pot fi distinse două căi principale de acces: studiul colaborativ interlaborator şi studiul cooperativ interlaborator. Primul poate fi definit ca *"un experiment interlaborator desemnat pentru a estima caracteristicile unei metode analitice."* A doua cale de acces diferă de studiul colaborativ prin aceea că fiecare participant utilizează metode diferite; acest studiu a fost denumit şi studiu comparativ, care este desemnat să compare performanţele relative ale câtorva metode.

În literatură mai sunt definite încă trei tipuri de studii interlaboratoare: (1) studiul expert care este destinat să compare performanţa unui anumit analist (laborator) cu ale altora în termeni de valori măsurate; (2) studiul de calibrare, care are ca obiectiv stabilirea unei valori de referinţă a unui component sau a unei proprietăţi a unui anumit material; (3) studiul de instruire care este desemnat să familiarizeze analistul sau laboratorul cu o anumită metodă.

Desigur, este potrivit şi adesea avantajos să fie combinate diverse studii interlaboratoare într-un singur exerciţiu în care mai multe metode pot fi comparate pentru acelaşi constituent în condiţii colaborative; rezultatele unui exerciţiu colaborativ pot fi utilizate ca studiu colaborativ pentru stabilirea unui consens asupra valorii unui material de referinţă; un studiu expert poate fi utilizat ca un studiu colaborativ dacă toate laboratoarele sau toţi analiştii utilizează aceeaşi metodă.

Atunci când este vorba de asigurarea calităţii în laboratoarele analitice, studiile interlaboratoare sunt efectuate pentru a distinge calitatea tehnicilor, de exemplu, în cadrul activităţii de standardizare şi pe parcursul procesului de preparare a materialelor de referinţă certificate. După evaluarea lor statistică, rezultatele acestor studii servesc ca bază de evaluare. Aceste cercetări cooperative sunt, de asemenea, un procedeu necesar pentru siguranţa asigurării calităţii în laboratoarele analitice.

Scopul acestor cooperări este ca participanţii să pătrundă în esenţa propriilor lor performanţe şi a comparabilităţii rezultatelor analitice. Rezultatele acestor runde interlaboratoare permit fiecărui participant să deducă pentru sine adecvarea tehnicii analitice aplicate, profesionalitatea cadrelor sale şi viabilitatea echipamentului şi astfel, printre altele, să-şi dovedească competenţa. Rezultatele obţinute sunt disponibile ca documentaţie (de exemplu, vezi tabelul 3.2.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.2. Rezultatele unui studiu interlaboratoare pentru certificarea unui material de referință (exemplu: conținutul de bor în oțelul crom-nichel)

Mediile de laborator pentru 4 determinări, în m/m %												
Lab.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	B	Co	Cu	Ni
1	0,0148	0,5362	-	0,0248	0,0009	18,48	0,2330	10,24	0,8291	0,1407	0,1930	0,0183
2	0,0156	0,5410	1,451	0,0249	0,0010	18,48	0,2370	10,24	0,8375	0,1418	0,1956	0,0184
3	0,0157	0,5470	1,464	0,0252	0,0011	18,50	0,2391	10,25	0,8399	0,1430	0,1972	0,0185
4	0,0157	0,5495	1,465	0,0258	0,0011	18,52	0,2399	10,26	0,8470	0,1430	0,1995	0,0185
5	0,0158	0,5523	1,467	0,0262	0,0012	18,52	0,2425	10,31	0,8575	0,1431	0,2005	0,0187
6	0,0158	0,5543	1,467	0,0264	0,0012	18,56	0,2445	10,32	0,8729	0,1457	0,2018	0,0192
7	0,0162	0,5550	1,472	0,0265	0,0014	18,57	0,2452	10,32	0,8778	0,1465	0,2018	0,0194
8	0,0162	0,5675	1,474	0,0267	0,0015	18,61	0,2455	10,32	0,8870	0,1470	0,2020	0,0196
9	0,0163	0,5680	1,475	0,0268	0,0015	18,62	0,2456	10,34	0,9050	0,1482	0,2033	0,0196
10	0,0166	0,5749	1,475	0,0268	0,0015	18,62	0,2456	10,36	0,9102	0,1488	0,2038	0,0196
11	0,0167	0,5778	1,477	0,0270	0,0016	18,63	0,2458	20,36	0,9273	0,1488	0,2042	0,0197
12	0,0168	0,5791	1,479	0,0270	0,0017	18,63	0,2480	10,38	0,9283	0,1490	0,2050	0,0197
13	0,0171	0,5805	1,480	0,0274	0,0018	18,63	0,2508	10,39	0,9302	0,1490	0,2050	0,0203
14	0,0173	0,5835	1,480	0,0276	0,0018	18,64	0,2527	10,40	0,9344	0,1501	0,2058	0,0206
15	0,0178	0,5844	1,482	0,0281	0,0021	18,65	0,2535	10,50	0,9375	0,1513	0,2062	0,0207
16	0,0179	0,5870	1,483	0,0282	-	18,66	0,2542	10,40	0,9400	0,1548	0,2070	-
17	-	0,5880	1,486	0,0293	-	18,67	0,2548	10,42	-	0,1558	0,095	-
18	-	0,5888	1,504	-	-	18,71	0,2560	10,44	-	-	0,2099	-
19	-	0,5940	1,526	-	-	18,72	0,2630	10,44	-	-	-	-
M_M	0,0164	0,5689	1,478	0,0267	0,0014	18,61	0,2473	10,35	0,8914	0,1475	0,2028	0,0194
S_M	0,0008	0,0181	0,016	0,0012	0,0004	0,08	0,0076	0,07	0,0401	0,0043	0,0045	0,0008

M_M - media aritmetică a mediilor laboratoarelor

S_M - deviația medie standard a mediilor laboratoarelor

Valorile certificate în raport cu evaluarea statistică a valorilor individuale

Lab.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	B	Co	Cu	Ni
M_M	0,016	0,569	1,48	0,027	0,0014	18,61	0,247	10,35	0,89	0,148	0,203	0,019
S_M	0,001	0,018	0,02	0,001	0,0004	0,08	0,008	0,07	0,04	0,005	0,005	0,001

3.9.4. Bilanțuri interne ale calității

Bilanțurile interne (audit-urile) ale calității sunt efectuate cu scopul de a determina starea de fapt a sistemului de management al calității pentru a realiza progres continuu și îmbunătățire. Ca urmare, sistemul managementului calității este auditat cel puțin din 2 în 2 ani. Baza de lucru pentru auditori o constituie manualul calității împreună cu alte manuale relevante, înregistrări și documentații.

Bilanțurile interne ale calității sunt planificate și pregătite de persoane responsabile cu managementul calității din departamentul companiei care este însărcinat cu asigurarea calității. Oricum ele se fac de către un revizor care nu aparține departamentului unde se face bilanțul. Planificarea și efectuarea programului pentru bilanț se face cu asistența specialiștilor din laboratorul analitic în cauză. Revizorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

concep rapoartele finale incluzând posibile măsuri corective la care s-a căzut de acord. Luarea măsurilor corective şi de îmbunătăţire prevăzute în rapoarte este supervizată şi revizuită prin bilanţuri repetate dacă este necesar.

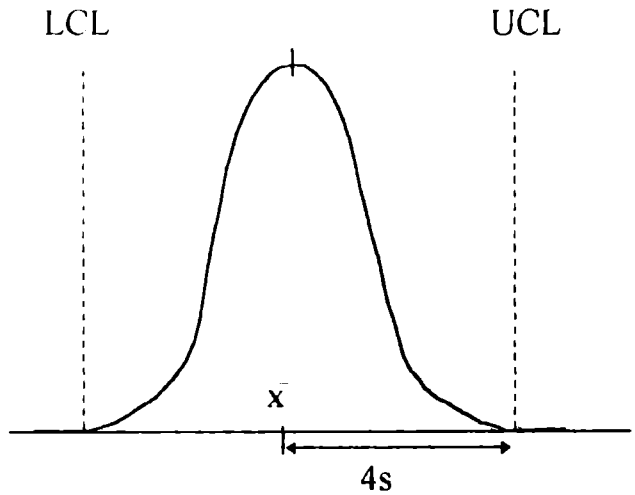
3.10. Productivitatea procesului şi productivitatea maşinii

În ultimii ani, termeni "productivitatea procesului" şi "productivitatea maşinii" joacă un rol foarte important în evaluarea proceselor de producţie şi de măsurări. Productivitatea procesului se referă la faptul că procesul de producţie (în cazul de faţă, procesul analitic) satisface constant cerinţele de calitate, în timp ce productivitatea maşinii furnizează informaţii dacă un instrument sau procedură sunt operaţionale cu uniformitate recunoscută în limite de toleranţă prestabilite.

Productivitatea procesului este un indice, care nu trebuie să fie mai mic decât unitatea. Productivitatea procesului şi productivitatea maşinii (>1,3) pot fi îmbunătăţite prin obţinerea unor deviaţii standard mai mici şi prin eliminarea erorilor sistematice. Raportarea la timp a indicilor de productivitate este un mijloc adecvat pentru demonstrarea şi asigurarea calităţii analitice şi, deci, contribuie, de asemenea, la asigurarea calităţii raportate la analiză.

În timp ce productivitatea maşinii este o observaţie pe termen scurt, dovedirea productivităţii procesului implică un studiu pe termen lung. În ambele cazuri, variaţia procesului (analitic) exprimată ca deviaţie standard, joacă un rol important în calcularea indicilor (fig. 3.12. şi fig. 3.13.). Aici procedeul deviază de la procesul

numai variaţia întâplătoare
distribuţie normală



Cerinţa minimă: $\bar{x} = \pm 4s$ specificare = 99,994 %

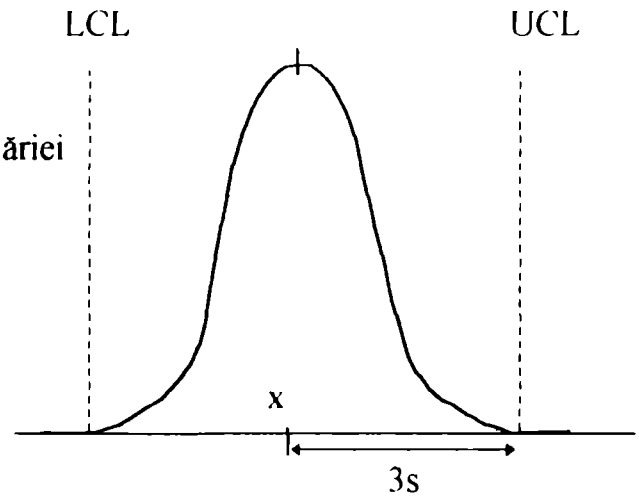
$$\rightarrow C_m = \frac{ULC - LCL}{6s} > 1{,}33$$, respectiv considerând poziţia valorii medii:

$$C_{mk} = \min\left(\frac{ULC - \bar{x}}{6s}; \frac{\bar{x} - LCL}{3s}\right) \geq 1{,}33$$

Figura 3.12. - Calcularea productivităţii maşinii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-*studiu pe termen lung*
-cooperarea personalului maşinăriei



Cerinţa minimă: $\bar{x} = \pm 3\bar{\sigma}$ specificare 99,75 %

$\rightarrow C_p = \frac{ULC - LCL}{6\bar{\sigma}} \geq 1{,}0$,estimat $\bar{\sigma} = \frac{\bar{R}}{d_2}$ sau $\bar{\sigma} = \frac{\bar{s}}{C_4}$

d2 şi C4 sunt dependenţi de mărimea probei

Coeficientul procesului $C_{pk} = \min\left(\frac{ULC - \bar{x}}{d_2}; \frac{\bar{x} - LCL}{3\bar{\sigma}}\right) \geq 1{,}0$

Figura 3.13. - Calcularea productivităţii procesului.

analitic pur; variaţia trebuie să fie într-o relaţie adecvată cu o toleranţă care este determinată a fi rezultatul procesului tehnic prin definirea unei limite superioare şi inferioare. Indicele de producţie a procesului ne informează dacă este posibilă derularea procesului specific în modul dorit.

În acest context, valoarea medie a parametrilor test măsuraţi dobândeşte o semnificaţie specială. Procesul este operabil doar dacă această medie este egală cu valoarea planificată pe o anumită perioadă de timp. Productivitatea maşinii determină preformanţele unei maşini sau ale unui instrument de măsură referitor la menţinerea lor în anumite limite de toleranţă. În acest caz, cerinţele sunt mai mari deoarece o variaţie de 4s (99,994 % din toate valorile test) este utilizată pentru calcul. Performanţele optime ale maşinii sau ale instrumentului de măsură, trebuiesc verificate prin realizarea unui număr mare de măsurări într-o perioadă scurtă de timp. Erorile sistematice trebuie eliminate înainte de a studia productivitatea procesului şi productivitatea maşinii.

3.11. Certificarea sistemelor de management al calităţii şi acreditarea laboratoarelor analitice

Pretutindeni în lume, în prezent un număr crescând al cumpărătorilor de produse industriale sau servicii, aşteaptă de la furnizorii lor să acţioneze un sistem efectiv de management al calităţii, dar să aibă şi eficacitate sistemul, demonstrată de un organism neutru. Prin urmare, în interesul industriei şi comerţului, au fost inaugurate organizaţii care să elibereze astfel de certificate. În acest mod, în plus faţă de certificarea sistemelor de management al calităţii, a apărut necesitatea acreditării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

laboratoarelor de testare, adică şi pentru laboratoarele de analiză chimică. Ca bază pentru aceste activităţi, există seria de standarde europene EN 45000, deja menţionate, conform cărora acreditarea unui laborator de testare înseamnă recunoaşterea formală a competenţei unui laborator de testare de a efectua teste speciale sau tipuri de teste.

O procedură de acreditare începe cu trimiterea unei aplicaţii unui organism de acreditare; această aplicaţie prezintă în ce măsură laboratorul doreşte să fie acreditat. În această primă etapă, se adună informaţii generale despre laboratorul de testare, de exemplu, despre echipament şi personal. Deja în acest moment este posibilă prezentarea unui manual al calităţii. În cursul ulterior al procedurii, un evaluator examinează calificarea personalului, echipamentul instrumental utilizat pentru efectuarea procedurilor legale de aplicaţie, calitatea facilităţilor de testare şi în special, conducerea competentă a studiilor analitice. Această evaluare este făcută pe parcursul unei examinări, adică prin vizite fie a unui auditor, fie a mai multor specialişti evaluatori. Dacă rezultatul procedurii de evaluare este favorabil, adică laboratorul îndeplineşte cerinţele pentru acreditare, atunci se emite certificatul de acreditare.

Oricum, acreditarea este garantată doar dacă laboratorul este în supervizare continuă. De aceea, la intervale regulate sau neregulate, laboratoarele sunt inspectate din nou, fie formal sau printr-o vizită. Ca o regulă, o acreditare se acordă pe timp limitat. Când aceasta expiră (de exemplu, după cinci ani) este posibilă o nouă acreditare dacă aşa doreşte laboratorul. Desigur, pentru obţinerea acreditării este necesară o decizie liberă a laboratorului individual; nu există îndrumări guvernamentale stringente. Doar piaţă este factorul determinant. Oricum, multe laboratoare au recunoscut că o creştere în acreditarea competitivităţii face parte din procedura pentru a demonstra calitatea analitică.

Acreditarea laboratoarelor de testare în aria nereglementată statutar este însoţită în continuare de un aspect economic considerabil. Presupunând că în viitor toate laboratoarele de testare din Comunitatea Economică Europeană sunt acreditate de organismele lor naţionale de acreditare urmând aceleaşi criterii (EN 45002), nu mai există nici un motiv ca la centrul beneficiar să se mai efectueze acelaşi test pentru conformitatea produsului. Asta înseamnă (teoretic) salvarea a jumătate din cheltuielile de testare.

Avantajele care reies din acreditarea unui laborator analitic, pot fi rezumate după cum urmează:

1. O împlinire calitativă a aşteptărilor beneficiarilor pentru eficacitatea sistemului managementului calităţii.
2. O poziţie mai solidă când se face bilanţul unui sistem al managementului calităţii al unei companii.
3. Armonizarea analizei de arbitraj comercial (aici, de exemplu, există o diferenţă fundamentală între testarea mecanic-tehnologică şi cea metalurgică)
4. Competenţa dovedită cu privire la executarea de sarcini din afara companiei.
5. Participarea calificată la studii interlaboratoare a materialelor de referinţă certificate.

Acest alt aspect menţionat reprezintă oportunitatea cea mai bună şi economică pentru autocontrol şi o examinare a propriilor performanţe. Mai mult, oferă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oportunitatea de a contribui cu competență la procedeul CRM și de a exercita influență asupra procedeului CRM.

La acest punct, este posibil să se intre în detaliile cooperării complexe multi-nivel ale tuturor organizațiilor care lucrează în domeniul certificării și acreditării. În acest sens se poate consulta literatura corespunzătoare.

Cele menționate mai sus elucidează clar importanța pe care asigurarea calității a dobândit-o deja sau se va dezvolta într-o manieră crescândă pentru chimia analitică. Datorită pieței interne a Comunității Europene, certificatele independente despre funcționarea sistemelor managementului calității vor dobândi importanță pentru fiecare companie și pentru laboratoarele analitice. Doar prin practici stricte de calitate asigurată va fi posibilă reducerea problemelor ce apar în producție și la utilizarea produselor precum și la beneficierea de servicii.

3.12. Asigurarea calității din punct de vedere statistic

În cazul controlului analitic al calității unui produs, proces sau serviciu, trebuie să se țină seama nu numai de calitatea produsului care variază între anumite limite caracteristice procesului de producție, dar și de rezultatele analitice care, de asemenea, variază în domeniul valorilor întâmplătoare.

Asigurarea calității statistice se realizează prin analiză secvențială, prin testarea calității, prin utilizarea unor criterii statistice de calitate și prin diagramele controlului de calitate.

3.12.1. Criterii statistice de calitate

Calitatea unui produs, proces sau serviciu, este adesea considerată a fi o valoare standard, Q_0 (valoare țintă). Dacă rezultatele unui control analitic sunt mici, $x \leq Q_0$, atunci calitatea dorită nu este obținută, iar clientul poate respinge produsul. Din acest motiv, producătorul sau consumatorul trebuie să stabilească limitele statistice care reduc deciziile fals negative (riscul producătorului) și deciziile fals pozitive (riscul consumatorului), la fel ca și cheltuielile care implică fabricarea unui anumit produs deoarece precizia analizei este reflectată de prețul de cost.

Riscul R poate fi exprimat (de exemplu, în unități de cost) atât pentru producătorul M cât și pentru consumatorul C:

$$R_M = w \cdot \bar{\alpha} \cdot F_M \qquad (3\text{-}1)$$

$$R_C = (1 - w) \cdot \bar{\beta} \cdot F_C \qquad (3\text{-}2)$$

unde w reprezintă probabilitatea ca parametrul care determină calitatea $x=Q_{C,M}$; (1-w) fiind probabilitatea ca $x = Q_{C,C}$; $\bar{\alpha}$ este riscul producătorului (eroare de tipul I), $\bar{\beta}$ este riscul consumatorului, iar F_M respectiv F_C sunt parametrii (de exemplu, prețurile), care reprezintă consecințele unor decizii incorecte.

Relația dintre valoarea țintă Q_0 și distribuția valorilor analitice critice este ilustrată în figura 3.14. pentru producător $Q_{C,M}$ și consumator $Q_{C,C}$. Pentru $x>Q_0$ calitatea este superioară celei agreate, $x<Q_0$ care indică o calitatea proastă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

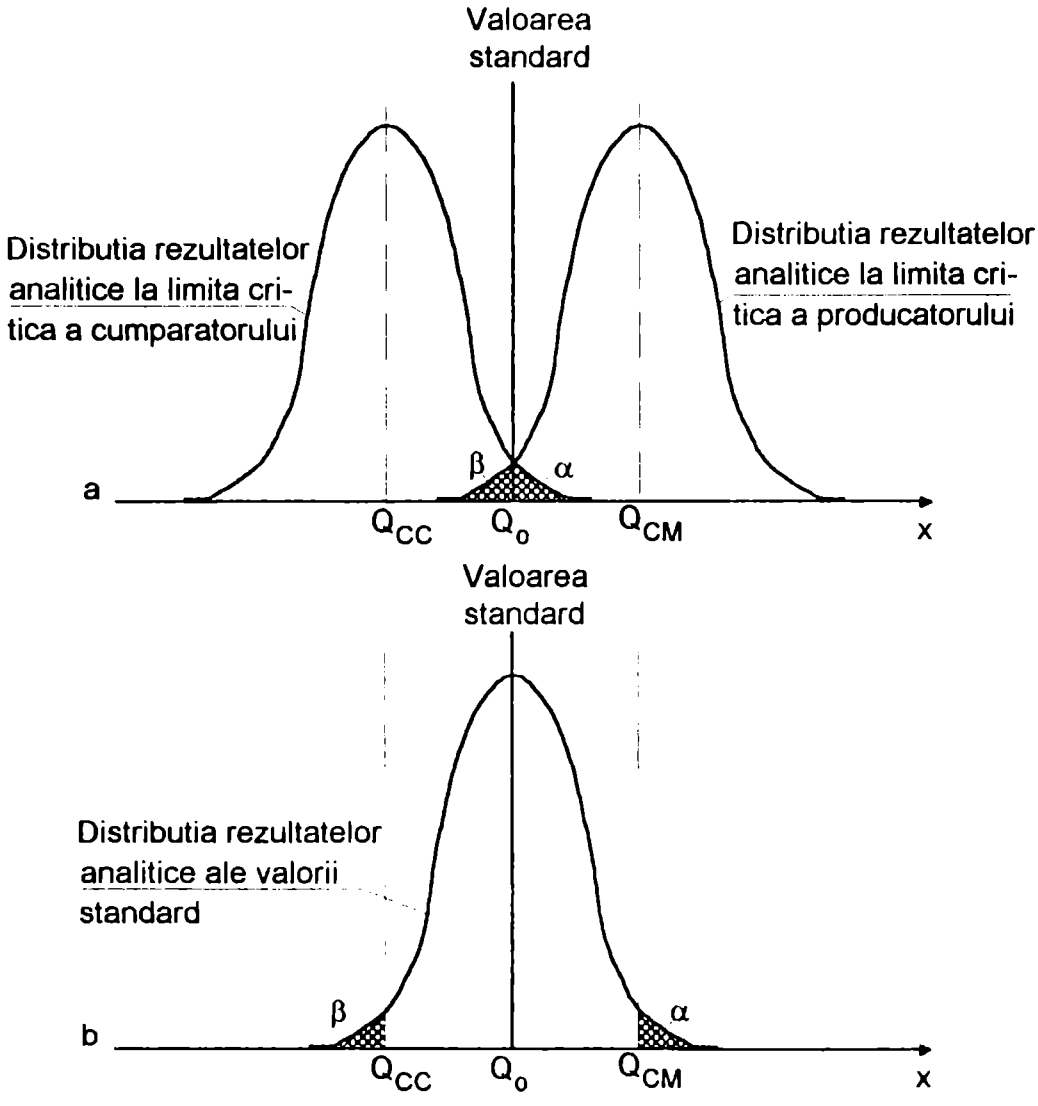


Figura 3.14. - Distribuţia rezultatelor analitice pentru asigurarea calităţii

Datorită posibilităţilor de eroare bazate pe riscuri, în conformitate cu ecuaţiile (3-1 şi 3-2) au fost fixate limitele de toleranţă care utilizează limitele de încredere care sunt exprimate prin

$$Q_{C,C} = Q_o - st\left(f,\bar{\beta}\right)/\sqrt{n} \qquad (3\text{-}3)$$

pentru limita de toleranţă inferioară cu deviaţia standard s a procedurii analitice şi n determinări paralele, cât şi

$$Q_{C,M} = Q_o + st\left(f,\bar{\alpha}\right)/\sqrt{n} \qquad (3\text{-}4)$$

pentru limita de toleranţă superioară. Dacă consumatorul şi producătorul au fost de acord că Q_O nu este valoarea ţintă dar o valoare garantată, $Q_{o,g}$, cu un nivel de semnificaţie fixat la $\bar{P} = 1 - \bar{\alpha}$, care trebuie să furnizeze cel puţin calitatea $Q_{C,M}$. Exprimarea, dacă o valoare analitică $\bar{x} = Q_{o,g} = Q_{C,M}$ este totuşi acceptată ($x \geq Q_{o,g}$) sau nu ($x > Q_{o,g}$) este deci, de asemenea, parte a înţelegerii. În aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cazuri, riscul cumpărătorilor este că în $100\bar{\alpha}$ % din toate cazurile calitatea poate fi mai rea decât Q_O.

Limitele calității sunt astfel stipulate prin legi sau standarde, prin urmare, ele sunt determinate, de asemenea, prin înțelegere mutuală. Considerând riscurile particulare R_M și respectiv R_C, în special valorile $\bar{\alpha}$ și $\bar{\beta}$ vor fi consistente, cum, în practică, $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$ este astfel dată ca bază.

3.12.2. Testarea calității

În cazul testării calității, parametrii importanți sunt mărimea probei (numărul de unități aleatoare din probă) și criteriul de acceptare n_a, ambii fiind determinați prin funcții de distribuție (distribuție Poisson, distribuție binomială) sau prin caracteristici operaționale în conformitate cu mărimea lanțului N și numărul de itemuri neconfirmate p din acest lot.

În funcție de numărul de itemuri imperfecte n_- care au fost determinate din probă, rezultă că:

$n_- < n_a$ acceptarea itemurilor (3-5)

$n_- > n_a$ respingerea itemurilor

Testarea calității poate fi efectuată, de asemenea, pe baza a două sau mai multe (m) probe. Dezavantajul pentru cheltuiala ridicată pentru determinarea mărimii probei $n_1, n_2, ..., n_m$, a criteriilor de acceptare și de respingere $n_{\alpha,1}, n_{\alpha,2}, ...n_{\alpha,m}$, respectiv $n_{r,1}, n_{r,2}, ...n_{r,m}$, trebuie să fie pus față în față cu avantajul posibilității luării unor decizii ambigue în situații clar definite cu doar o primă probă luată la întâmplare i=1.

Spre deosebire de testele statistice clasice, aici există trei cazuri (tipuri) de teste:

$n_{-,i} \leq n_{a,i}$ acceptare (3-6)

$n_{-,i} \geq n_{r,i}$ respingere

$n_{a,i} < n_{-,i} < n_{r,i}$ inspectarea altor probe

Acest model conduce la utilizarea testelor secvențiale, care, în general utilizează trei ieșiri și care reprezintă cea mai rațională posibilitate pentru controlul calității.

3.12.3. Analiza secvențială

Principiul analizei secvențiale constă în faptul că, dacă se compară două populații diferite A și B cu probabilități pre-stabilite pentru erorile de tipul I și 2, α și β, se examinează doar atâtea itemuri (probe individuale) câte sunt necesare pentru luarea deciziilor. Astfel, însăși mărimea probei n devine o variabilă aleatoare.

Analiza secvențială poate fi utilizată pentru testarea calității și pentru determinări cantitative. Faptul de a realiza doar atâtea teste sau măsurări câte sunt absolut necesare, este un mare avantaj dacă probele individuale sunt fie dificil de obținut fie sunt scumpe, sau dacă aceasta este adevărată pentru măsurare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe baza rezultatului fiecărei măsurări individuale, trebuie controlat dacă trebuie luată o decizie sau studiile vor fi continuate. În conformitate cu scopul final al analizei secvențiale, se diferențiază planurile testului secvențial închis, care întotdeauna duc la o decizie A>B sau A<B (posibilă cu un test foarte scump) şi planurile testului secvențial deschis, care după efectuarea unui anumit test permit exprimarea A=B.

Evaluarea datelor poate fi redată prin calcul sau reprezentare grafică; un exemplu al analizei secvențiale grafice este prezentată în figura 3.15. pentru testarea

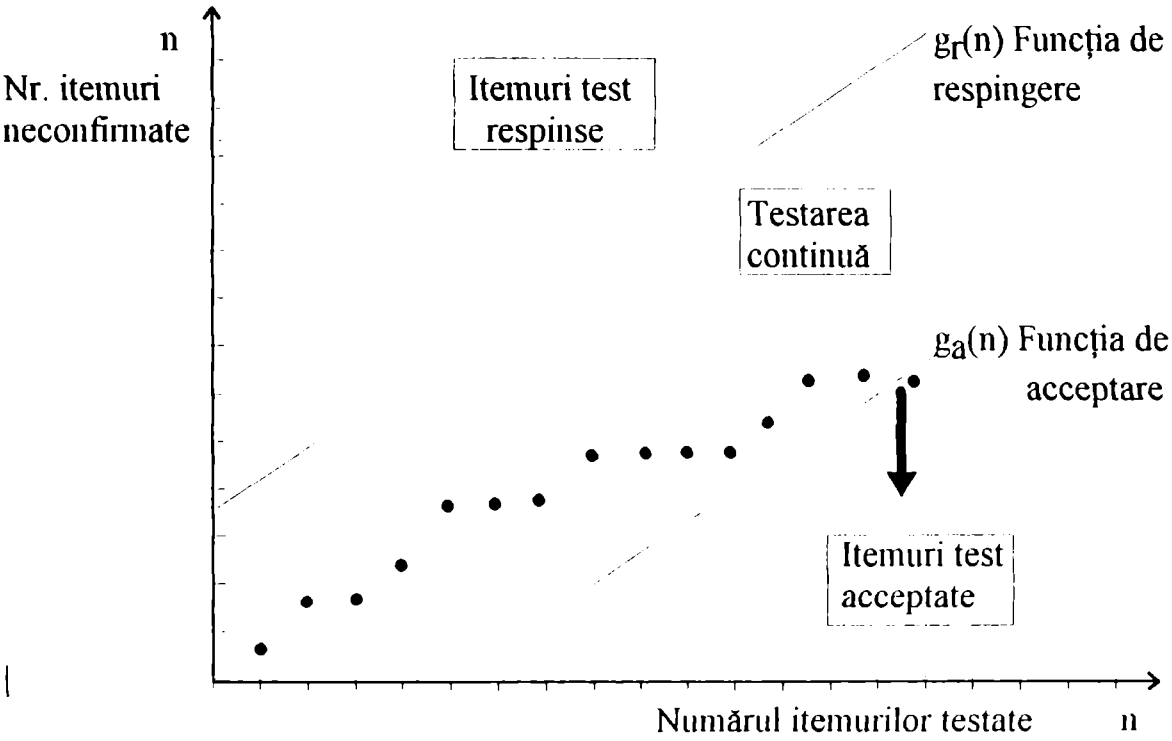


Figura 3.15. - Evaluarea grafică a analizei secvențiale

calității. În cazul unui test de calitate, curbele limită pentru acceptare şi respingere sunt în mod normal linii drepte; în cazul testării variabile ele sunt de cele mai multe ori funcții neliniare. Pentru testarea variabilă, valorile analitice x sunt reprezentate pe ordonată; o decizie este luată atunci când curba de acceptare sau respingere este depăşită.

Deciziile vor fi luate după fiecare probă individuală, după cum urmează:

a) pentru testarea calității:

$n_{_,a} \leq n_{a,n} = g_a(n)$ acceptare (3-7)

$n_{_,n} \geq n_{r,n} = g_r(n)$ respingere

$g_a(n) < n_{_,n} < g_r(n)$ testarea continuă; se inspectează alte itemuri, cu $n_{_,n}$ ca fiind numărul de itemuri anormale din cele n testate, $n_{a,n}$ respectiv $n_{r,n}$ fiind criteriul real de acceptare respectiv de respingere pentru mărimea probei curente n, $g_a(n,s,\bar{\alpha})$ şi respectiv $g_r(n,s,\bar{\beta})$ fiind funcțiile de acceptare, respectiv de respingere.

b) pentru teste variabile

$x_n \leq g_a(n,s,\bar{\alpha})$ acceptare (3-8)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x_n \geq g_r(n,s,\bar{\beta})$ respingere

$g_a(n,s,\bar{\alpha}) < x_n < g_r(n,s,\bar{\beta})$ continuă testarea; se inspectează alte itemuri cu x_n ca reprezentând valorile reale de analiză după n măsurări; $g_a(n,s,\bar{\alpha})$ şi $g_r(n,s,\bar{\beta})$ fiind funcţiile de acceptare şi respectiv de respingere, s este deviaţia standard a procedurii analitice, iar $\bar{\alpha}$ şi $\bar{\beta}$ reprezentând riscul producătorului şi respectiv al cumpărătorului.

Planul testării secvenţiale este, de asemenea, potrivit pentru compararea directă a două produse sau proceduri bazate pe parametrii subiectivi asemenea rezultatelor măsurărilor şi acestea pot fi date fără nici un calcul, dar numai conform următoarelor criterii:

A este mai bun decât B
B este mai bun decât A
nu există nici o diferenţă între A şi B

3.12.4. Diagramele controlului calităţii

Diagrama controlului calităţii a fost introdusă în anul 1931 şi dezvoltată în continuare de către Shewart, iniţial fiind folosită pentru controlul producţiei industriale. În schimb, în cadrul laboratoarelor de analiză, problema constă într-un produs care trebuie să posede caracteristici constante între anumite limite stabilite. Pe durata proceselor de fabricaţie, un număr dorit de itemuri pot fi controlate, prin urmare, de exemplu şuruburile pot fi măsurate. Când a urmărit o caracteristică, Shewart a luat câteva probe întâmplătoare dintr-o etapă de fabricaţie (de exemplu, ziua sau maşina, dependentă de perioadă). Aceste n probe constituiau deci un subgrup. În vederea întocmirii unei diagrame de control (valoarea stabilită şi prevăzută a limitelor de avertizare şi control), se efectuează analize pe N subgrupuri. Proprietatea în chestiune a fost, de asemenea, cercetată curent de n ori şi introdusă valoarea medie corespunzătoare în diagrama de control.

Tabelul 3.3. Setul valorilor originale pentru controlul producţiei conform lui Shewart

Numărul de măsurări j în grup	Etapa de producţie (=grup)					
	i=1	2	3	4	.....	N
j=1	$x_{1,1}$	$x_{2,1}$	$x_{3,1}$	$x_{4,1}$	.....	$x_{N,1}$
j=2	$x_{1,2}$	$x_{2,2}$	$x_{3,2}$	$x_{4,2}$		$x_{N,2}$
j=3	$x_{1,3}$	$x_{2,3}$	$x_{3,3}$	$x_{4,3}$		$x_{N,3}$
j=4	$x_{1,4}$	$x_{2,4}$	$x_{3,4}$	$x_{4,4}$	.....	$x_{N,4}$
.	.	.	.	.		.
j=n	$x_{1,n}$	$x_{2,n}$	$x_{3,n}$	$x_{4,n}$	.....	$x_{N,n}$
Grupul mediu	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{x}_4$	.....	$\bar{x}_N$

Modificări serioase care apar deodată în condiţiile de producţie şi un slab, dar ferm, declin în calitate pot fi citite direct pe diagramă. Intersecţia corecţională

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

imediată în procesul de producţie descreşte riscul "zgârierii producţiei" şi nemulţumirea cumpărătorului. Prin intermediul unor măsurări multiple, Shewart a monitorizat nu o singură valoare a unei proprietăţi ci mediile. Acest procedeu poate distruge toate analizele de rutină în laboratorul analitic, deoarece controlul probelor trebuie să fie testat repetat pentru fiecare parametru în fiecare serie. Deci, cele mai multe subgrupe descrise aici constau numai dintr-un rezultat al analizei, prin urmare, n=1.

O altă diferenţă fundamentală la controlul producţiei în industrie este necesitatea producerii unui "control al producţiei" propriu (denumit controlul analizor). "Produsul real" al unui rezultat analitic eludează un control al preciziei sau exactităţii; de cele mai multe ori poate fi realizat numai un rezultat plauzibil. În plus, rezultatele analizei ca "produs" trebuie, într-un caz individual, să presupună fiecare valoare dintr-un domeniu. Echivalenţa cu rezultatele anterioare va fi pură coincidenţă pentru diferite probe analizate.

În prezent, diagramele de control al calităţii servesc la supervizarea tuturor tipurilor de procese (procese de producţie şi procese de măsurare). De aceea, diagramele de control al calităţii sunt instrumente importante pentru asigurarea calităţii între analişti (supervizarea metodelor de testare) ca de altfel şi asigurarea calităţii produselor şi proceselor prin intermediul chimiei analitice.

Principiul diagramei de control este o reprezentare vizuală a "calităţii", utilizând ca bază:

-cantitatea dorită (valoarea aşteptată a rezultatelor analizei pentru controlul probelor);

-limite (vezi fig. 3.16.) pentru care se disting:

- limite de avertizare care dacă sunt depăşite se produc rezultate tolerabile
- limite de control (sau de acţiune) care dacă sunt depăşite necesită acţiune imediată.

Prin urmare diagramele controlului calităţii conţin valori ţintă de calitate oficiale sau de referinţă, corespunzătoare valorilor optime ca şi limitele acestora. În funcţie de caracterul valorii ţintă Q, se disting:

a) diagrame ale valorilor unice;

b) diagrame ale valorilor medii
   - diagrame ale lui x
   - diagrame mediane
   - diagrame ale valorii fondului (blancului).

c) diagrame de variaţie;
   - diagrame ale deviaţiei standard
   - diagrame de domeniu

d) diagrame ale vitezei de regăsire

e) diagrame Cusum

f) diagrame combinate;

g) diagrame de corelaţie.

Diagramele valorilor unice sunt folosite numai pentru scopuri speciale, prin urmare ca diagrame ale valorilor originale pentru determinarea limitelor de avertizare şi limite de control sau, pentru analiza datelor seriilor de timp. Toate celelalte tipuri de diagrame sunt utilizate relativ adesea şi au avantajele lor speciale. Cerinţele de bază

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ale unei diagrame a controlului calităţii sunt ilustrate în fig. 3.17.; funcţia de distribuţie aleasă pentru a obţine limitele de avertizare şi cele de control, este o funcţie gaussiană, aplicabilă pentru valorile medii.

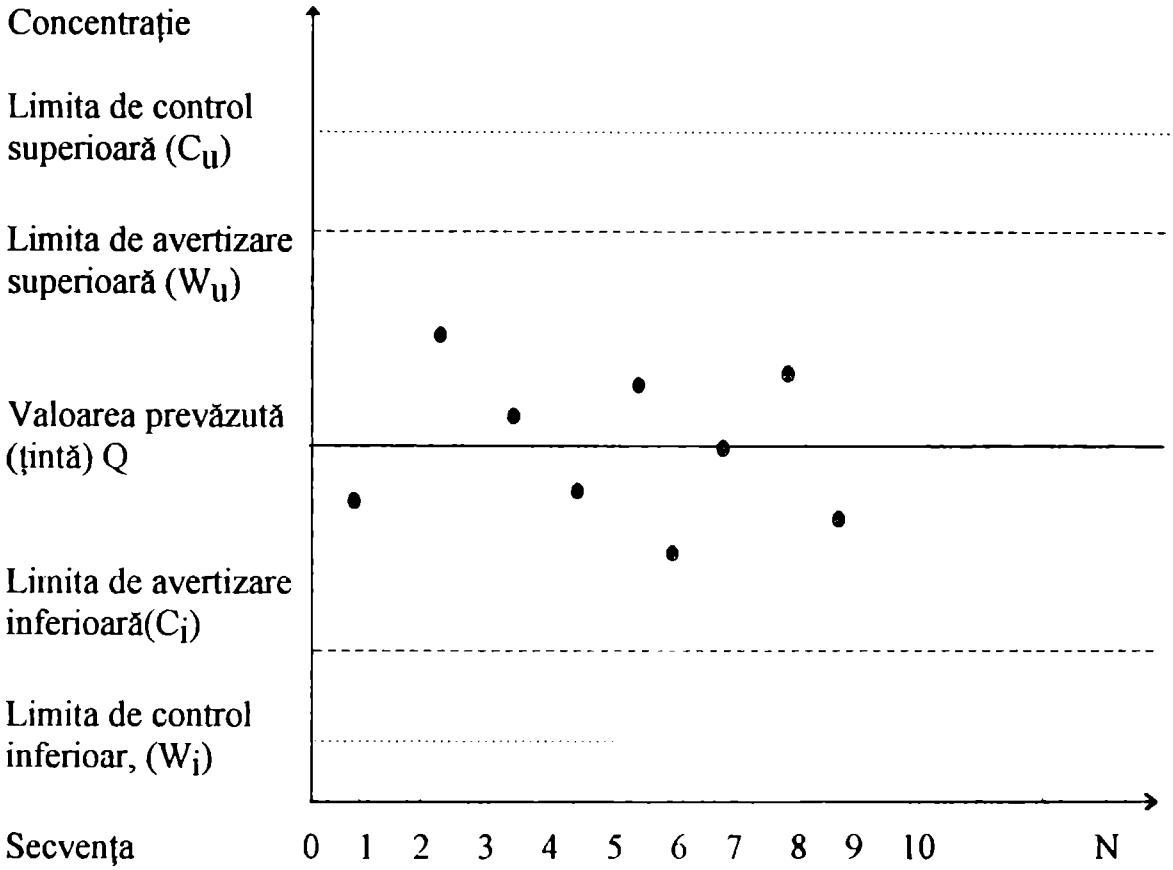


Figura 3.16. - Diagrama de control de tip Shewart

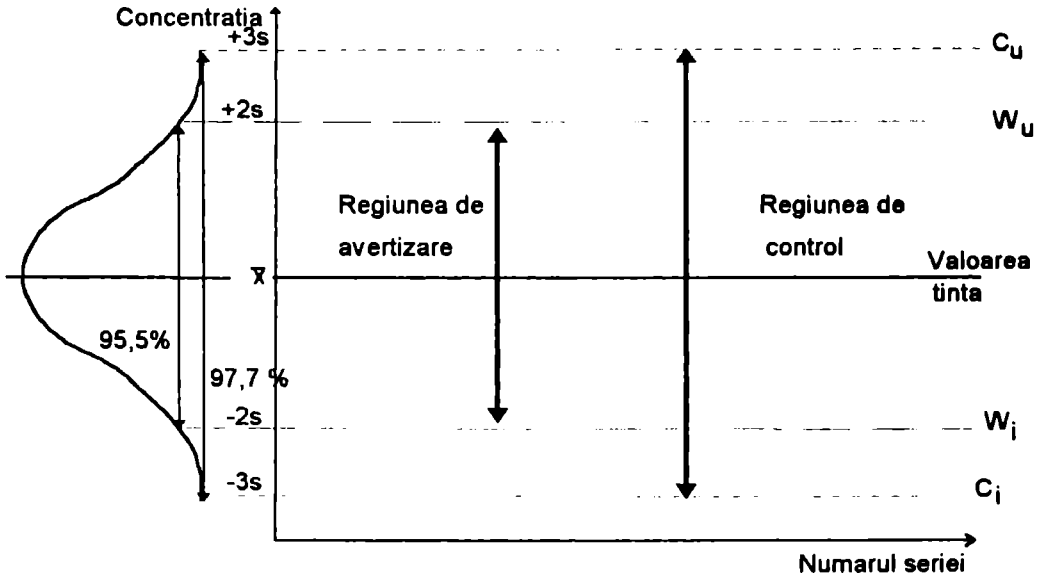


Figura 3.17.- Reprezentarea schematică a principiilor unei diagrame de control al calităţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru limite, sunt alese următoarele:

$$C_u = \bar{x} + t(f, P = 0{,}997)s/\sqrt{n} \qquad (3\text{-}9)$$
$$W_u = \bar{x} - t(f, P = 0{,}955)s/\sqrt{n}$$
$$W_i = \bar{x} - t(f, P = 0{,}955)s/\sqrt{n}$$
$$C_i = \bar{x} - t(f, P = 0{,}997)s/\sqrt{n}$$

unde limitele $C = \bar{x} \pm 3s$ şi $W = \bar{x} \pm 2s$ (corespunzătoare lui P=0,997 respectiv 0,955) sunt, de asemenea, adesea utilizate.

Parametrii pentru cele mai importante dintre diagramele controlului calităţii, menţionate mai sus, sunt prezentaţi în tabelul 3.4.; L_u şi L_i sunt limitele de control pentru P=0,99 şi limitele de avertizare pentru P=0,95.

Tabelul 3.4. Parametrii de control pentru diagramele controlului calităţii

Valoarea medie	Limite
Valoarea medie $\bar{x}$	$L_u = \bar{x} + t(f,P)s/\sqrt{n}$
	$L_i = \bar{x} - t(f,P)s/\sqrt{n}$
Deviaţia standard	$L_u = s_a\sqrt{\chi^2(n-1,1-\alpha/2)/(n-1)}$
$s_a = \sqrt{\left(\sum f_i \cdot s_i^2 / \sum f_i\right)}$	$L_i = s_a\sqrt{\chi^2(n-1,\alpha/2)/(n-1)}$
Domeniu	
$\bar{R} = \sum R_i / m$	$L_u = D_u \cdot \bar{R}$
$R_i = x_{i,max} - x_{i,min}$	$L_i = D_i \cdot \bar{R}$
Viteza de regăsire	$L_u = \overline{RR} + t(f,P)s_{RR}/\sqrt{n}$
$\overline{RR} = b$	$L_i = \overline{RR} - t(f,P)s_{RR}/\sqrt{n}$

Figura 3.18. prezintă unele situaţii tipice pentru diagramele controlului calităţii. Cazul (a) prezintă situaţii în afara controlului. În cazul (b) o valoare în afara limitei de control cere acţiunea instantanee. O singură depăşire a limitei de avertizare cere numai mărirea atenţiei, când 2 sau 3 valori succesive depăşesc limita de avertizare, aşa cum este prezentat prin intermediul exemplului (e), semnalul se află în afara situaţiei controlului (OCS).

OCS devine, de asemenea, adevărată dacă un număr prestabilit de valori succesive sunt plasate de o parte a liniei centrale (c) sau manifestă o tendinţă de creştere sau descreştere (d).

Cazurile (f), (g) şi (h) ilustrează situaţii excepţionale, necesitând atenţie sporită ca în cazul în care procesul s-ar afla în afara controlului. Cazul (f) prezintă alterări periodice (ciclice), (g) o tendinţă pe termen lung, în timp ce în cazul (h) un număr mare de valori sunt strict în limita controlului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

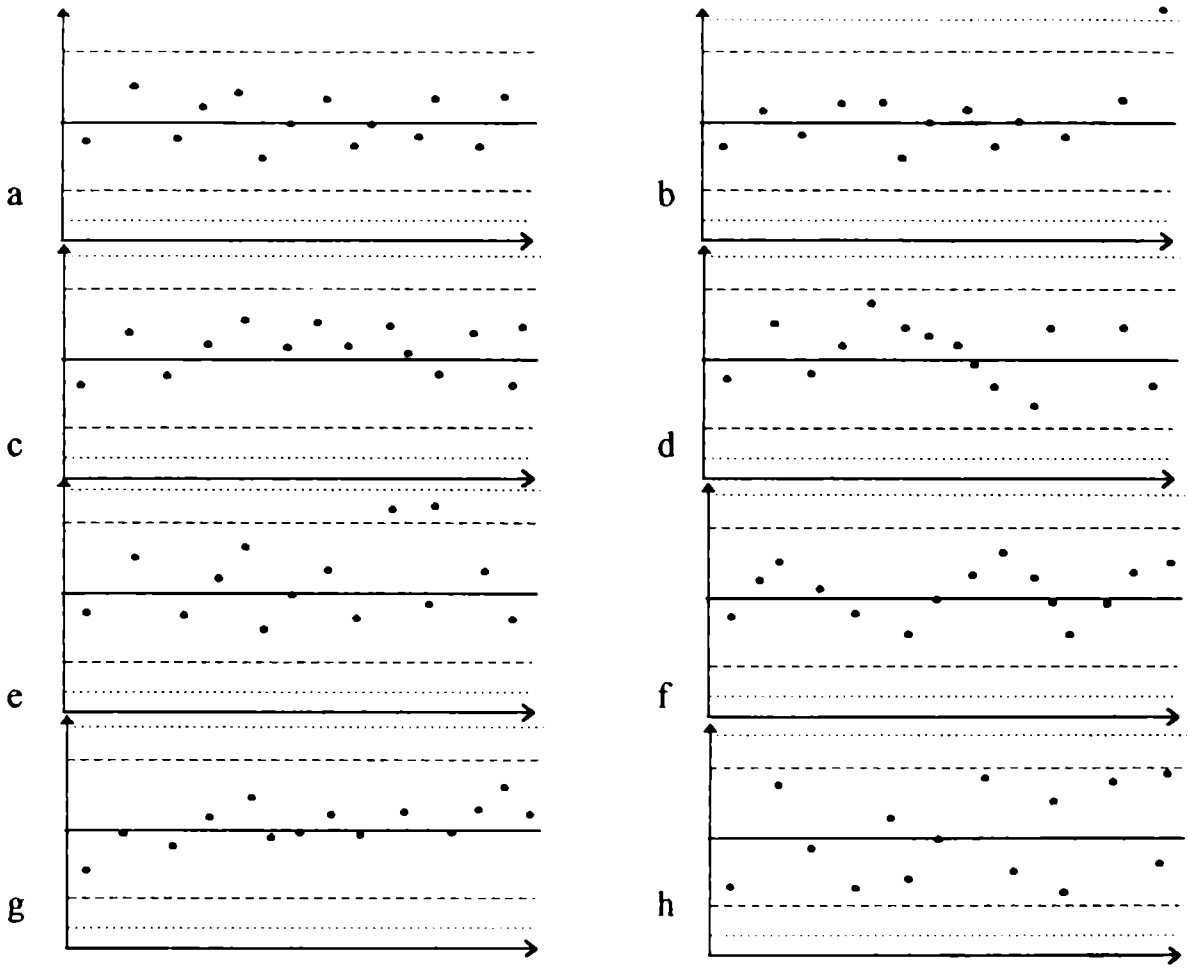


Figura 3.18.- Reprezentări caracteristice ale diagramelor controlului calităţii

Corespunzător desenării, diagramele de control Cusum dau o impresie sensibilă şi instructivă a modificărilor procesului. Deviaţiile de la valoarea ţintă (valoarea de referinţă) k sunt cumulative, suma pentru un set de n probe sau serie, este exprimată prin:

$$S_n = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \right) - nk \qquad (3\text{-}10)$$

Astfel, valorile Cusum conţin informaţii la fel de bune pe valorile existente ca şi pe valorile obţinute anterior. De aceea, reprezentarea lor grafică prin intermediul diagramelor de control permite perceperea mai devreme a alterărilor ce duc la OCS decât prin intermediul valorilor originale unice.

În legătură cu mascarea în V, OCS sunt percepute direct aşa cum este prezentat în fig. 3.19. Alegerea justă a parametrilor (valoarea de referinţă, scala, unghiul măştii V şi distanţa d) este o prenecesitate pentru operarea efectivă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

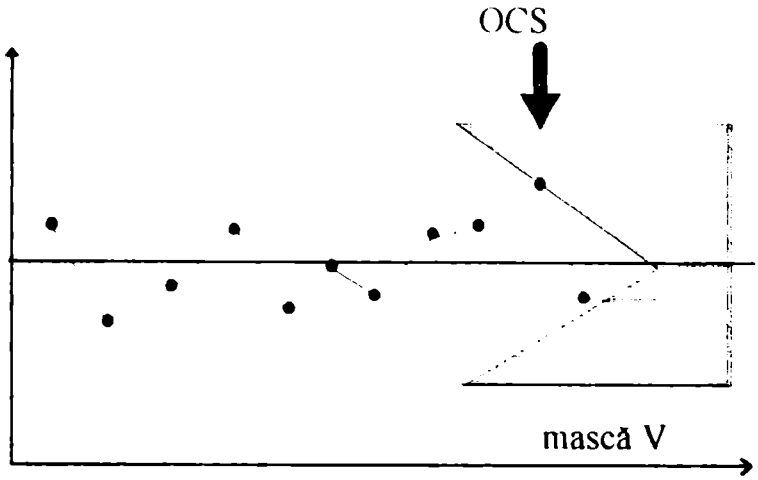


Figura 3.19. Diagramă de control Cusum cu mască în V.

Informaţiile din tabelul 3.5. caracterizează succint utilizarea frecventă a diagramelor de control şi posibilităţile de aplicare.

3.12.5. Calibrarea şi proceduri de calibrare în chimia analitică

În mod normal, prima etapă în asigurarea calităţii este calibrarea, adică determinarea exactă a relaţiei dintre parametrul important măsurat, y, şi o valoare analitcă x. Pentru procesele analitice este nevoie ca acestea să fie capabile de a fi calibrate; aplicarea principiilor măsurărilor fizice nu conduce direct la un rezultat analitic; observaţiile reprezintă numai rezultatul unei măsurări fizice care trebuie convertite într-un rezultat analitic utilizând datele obţinute empiric utilizând un experiment de calibrare.

Utilizarea unei funcţii de analiză

rezultat analitic=funcţie de observaţie,

sau cu notaţia matematică:

$$\hat{x} = f(\bar{y}) \qquad (3\text{-}11)$$

(cu x=conţinutul de substanţă al probei standard şi y=observaţia însoţitoare) şi informaţia precisă de acolo pentru conţinutul necunoscut de substanţă dintr-o probă. După rezolvarea funcţiei de calibrare pentru x ea devine funcţie analitică, care după înserarea observaţiei asupra probei testate $\bar{y}$, dă rezultatul analitic $\hat{x}$.

O calibrare fundamentală reprezintă calibrarea procedurii analitice fundamentale, sau cu alte cuvinte nu sunt realizate etapele de preparare a probei asemenea extracţiei sau finisarea, sunt analizate numai standarde în solvenţi puri (de exemplu, apă distilată).

Asigurarea exactităţii este una din cele mai importante probleme ale calibrării. În termeni generali, calibrarea se referă la un spaţiu tridimensional, care descrie relaţia dintre valorile măsurate y şi valorile analitice reale ale probelor calibrate x_{real}. De obicei se foloseşte funcţia de analiză

$$x = f^{-1}(y) \qquad (3\text{-}11)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.5. O trecere în revistă a utilizării frecvente a diagramelor de control

Tipul diagramei de control	Se calculează	Disponibilitatea pentru detecţie	Analiza dorită
• Diagrama x	• Valoarea medie, deviaţia standard şi limitele de control şi de avertizare în perioada preliminară	• Erori grosiere (deviaţia de la medie) erori sistematice (tendinţa modificării mediei), erori întâmplătoare (împrăştierea valorilor individuale) în general pentru controlul preciziei	• Controlul analizei probei la intervale regulate
• Diagrama diferenţială	• Diferenţa medie, deviaţia standard şi limitele de control în perioada preliminară; diferenţe obţinute din controlul analizei probei	• Drift instrumental	• Cel puţin două determinări pentru fiecare control al probei la intervale stabilite şi sfârşitul unei serii.
• Diagrama R (diagrama domeniului)	• Domeniul mediu, deviaţia standard şi limitele de control în perioada preliminară; domeniul din controlul analizelor.	• Imprecizie	• Cel puţin două determinări pentru probele reale la intervale stabilite
• Diagrama vitezei de regăsire (RR)	• RR medie, deviaţia standard, limitele de control şi avertizare în perioada preliminară; calcularea RR din rezultatele controlului analizelor	• Inexactitate, erori sistematice proporţionale	• Cel puţin o analiză a fiecăreia într-un control ţintit al probei pentru o cantitate finită cunoscută
• Diagrama de control al fondului (blancului)	• Media şi deviaţia standard, limitele de control şi de avertizare în perioada preliminară	• Controlul valorilor fondului, erorile în măsurările instrumentale, deviaţia relativă	• Cel puţin două determinări a valorii blancului la intervale stabilite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această reprezentare include şi funcţia de regăsire

$x_{estimat}=f(x_{real})$ (3-12)

În cazul ideal, $x_{est}=x_{real}$, şi în acest caz ca funcţie este un segment de dreaptă care trece prin origine şi a cărei pantă este de 45°. Funcţia de calibrare, funcţia de analiză şi cea de regăsire pot fi reprezentate ca o funcţie de calibrare spaţială (funcţia C-A-R) (fig. 3.20.). Numai în cazul în care funcţia de regăsire $x_{est}=x_{real}$, se observă că planul *y*, x_{real} coincide cu planul y,$x_{estimat}$, iar problema calibrării poate fi tratată în spaţiul bidimensional.

3.12.6. Fitarea (ajustarea) liniară

Relaţia între parametrii măsuraţi şi parametrii de analiză este determinată numeric prin intermediul regresiei. De cele mai multe ori, relaţia funcţională poate fi descrisă printr-o funcţie liniară de forma:

$y=a+bx$ (3-13)

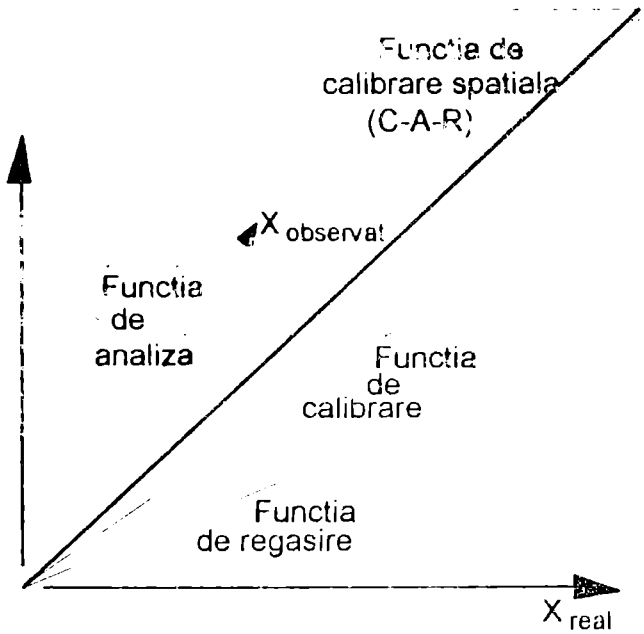


Figura 3.20. - Relaţia tridimensională între semnale, valorile reale şi valorile estimate.

În principiu, în privinţa relaţiei între x şi y, trebuie să fie luate în consideraţie următoarele probleme şi proceduri:

1) Dacă există o relaţie între x şi y şi cât de puternică este?

→analiza de corelaţie

2) Cum poate fi descrisă relaţia de funcţionalitate, prin urmare, cum poate fi derivat y în funcţie de x şi vice-versa?

→analiza de regresie

În mod normal, în chimia analitică, prima chestiune este nerelevantă pentru că se presupune o dependenţă (stringentă) între parametrii măsuraţi şi parametrii analizaţi, daţi de principiul măsurării. De aceea, şi pentru că valorile analitice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conținuturi sau concentrații ale probei de calibrare) nu reprezintă variabile ntâmplătoare la calibrare, coeficientul de corelație, r_{xy},

$$r_{x,y} = \frac{Q_{xy}}{\sqrt{(Q_x Q_y)}} \tag{3-14}$$

:are descrie cantitativ relația între doi parametrii întâmplători şi care înseamnă că - $<r_{xy}<+1$, arată ne-relevanța pentru calibrările analitice.

Pe durata calibrării, valorile de analiză sunt de cele mai multe ori considerate ără, sau aproape fără erori ($s_y >> s_x$). Coeficienții de regresie a_x şi b_x sunt calculați în :onformitate cu:

$$\hat{y} = a_x + b_x \cdot x \tag{3-15}$$

nde: $b_x = \frac{Q_{xy}}{Q_x}$ (3-16)

$$a_x = \frac{(\sum y - b_x \sum x)}{n} \tag{3-17}$$

Precizia calibrării este caracterizată de eroarea standard $s_{y,x}$:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\left[\sum(\hat{y}-y)^2\right]}{(n-2)}} = \sqrt{\frac{\left[\sum(y - a_x - b_x \cdot x)^2\right]}{(n-2)}} \tag{3-18}$$

În plus, sunt importante următoarele valori:

$$s_x = \sqrt{\frac{Q_x}{(n-1}} \tag{3-19}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{Q_y}{(n-1}} \tag{3-20}$$

$$s_b = \frac{s_{x,y}}{\sqrt{Q_x}} \tag{3-21}$$

$$s_a = s_{y,x}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\overline{x^2}}{Q_x}} = s_s \sqrt{\frac{\sum x^2}{n}} \tag{3-22}$$

Aici şi în următoarele regresii sunt utilizate sumele pătratice

$$Q_x = \sum\left(x - \bar{x}\right)^2 = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \tag{3-23}$$

$$Q_y = \sum\left(y - \bar{y}\right)^2 = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \tag{3-24}$$

$$Q_{x,y} = \sum\left(x - \bar{x}\right)\left(y - \bar{y}\right) = \sum(x-y) - \frac{\sum x \sum y}{n} = \sum xy - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y} \tag{3-25}$$

Intervalele de încredere pentru a şi b pot fi date de:

$$\Delta a = a \pm s_a \cdot t(f = n-2; \alpha) \tag{3-26}$$

$$\Delta b = b \pm s_b \cdot t(f = n-2; \alpha) \tag{3-27}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi diferenţele între parametrii determinaţi şi un intercept ipotetic α sau o pantă β pot fi verificate, unde parametrii testaţi

$$\hat{t} = \frac{|a - \alpha|}{s_a} \tag{3-28}$$

$$\hat{t} = \frac{|b - \beta|}{s_b} \tag{3-29}$$

sunt comparaţi cu limita distribuţiei t ($f=n-2$; α).

Când parametrul regresiei egalează valoarea fondului (blancului) procedurii analitice $y_B=a_X$, generaţi fiecare printr-o înregistrare oarbă a măsurării instrumentului prin contribuţii la fond date de către solvenţi, reactivi sau mediul înconjurător, b_X constituie sensibilitatea în cazul relaţiilor liniare.

În general, sensibilitatea măsurării este definită ca:

$$S=y'=dy/dx \tag{3-30}$$

cu care, pentru ecuaţia (3-15), se obţine $S=b_X$.

Erorile asociate valorilor y nu sunt constante pe întreaga dreaptă de calibrare dar depind de distanţa lor de centrul calibrării $\bar{x}$. Deviaţia standard a unei valori medii estimate $\hat{y}_x$ în poziţia x este dată de expresia:

$$s_{\bar{y}(x)_c} = s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{Q_x}} \tag{3-31}$$

şi constituie baza pentru calcularea intervalului de încredere (indice c), în timp ce deviaţia standard pentru o valoare medie predeterminată $\hat{y}_x$, rezultată din m măsurări în poziţia x, este dată de expresia:

$$s_{\bar{y}(x)_p} = s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{Q_x}} \tag{3-32}$$

şi este utilizată spre a estima intervalul de estimare (indice p).

Intervalul de încredere pentru întreaga dreaptă de calibrare este limitat de curbe cu:

$$CI = \bar{y} \pm \sqrt{2F(f_1 = 2; f_2 = n-2; \alpha) s^2_{y(x)c}} \tag{3-33}$$

Intervalul de încredere CI al unei regresii liniare este prezentat schematic în figura 3.21.

Liniaritatea poate fi testată (după judecată vizuală) în diferite moduri, şi anume:

a) utilizând parametrii regresiei liniare; printr-o comparare a variaţiilor date, variaţia mediilor şi o variaţie observată în determinări paralele, precum şi prin intermediul testului F,

b) prin compararea varianţelor variantei reziduale a unui model liniar (conform ecuaţiei (3-18)) cu cele ale unuia neliniar de tipul:

$$s^2_{y,n} = \frac{1}{f\sum[y_i - f(x_i)]^2} \tag{3-34}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu f conform modelului respectiv (de exemplu pentru $f(x)=a+bx+cx^2$ numărul de grade de libertate f=n-3) şi spre a fi precis, direct împreună ($F = \frac{S^2_{y,l}}{S^2_{y,n}}$) sau, conform lui Mandel, prin utilizarea diferenţei varianţelor ($\hat{F} = \frac{\left[(n-2)S^2_{y,l} - (n-3)S^2_{y,n}\right]}{S^2_{y,n}}$; se compară cu $\hat{F}(f_1 = 1; f_2 = n-3; \alpha)$).

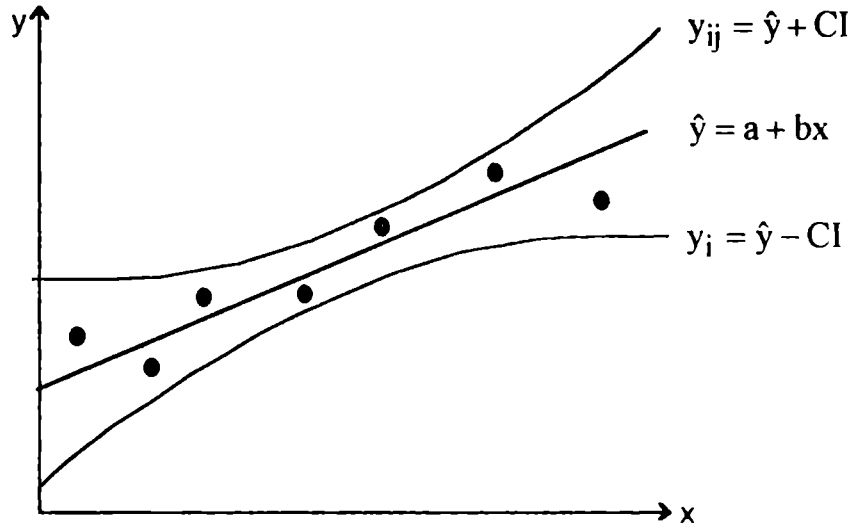


Figura 3.21. - Linia de calibrare cu intervalul de încredere CI.

3.12.7. Limita de decizie şi limita de detecţie

Diferite concepte şi termeni au fost propuşi spre a caracteriza cele mai mici concentraţii în urme ale unui analit care mai pot fi determinate sau detectate cu încredere din cea mai mică valoare măsurabilă care poate fi distinsă de valoarea blancului (valoarea critică măsurată y_{crit}) cu un nivel de semnificaţie prestabilit P. În general, valoarea critică măsurată este descrisă de relaţia:

$$y_{crit} = \bar{y}_B + \frac{t(f,\bar{P})s_B}{\sqrt{n}} \qquad (3\text{-}35)$$

unde $\bar{y}_B$ este media valorilor a n măsurări ale blancului, iar $\frac{s_B}{\sqrt{n}}$ este deviaţia sa standard. H. Kaiser a propus $\frac{t(f,\bar{P})}{\sqrt{n}} = 3$, în conformitate cu P=0,998 pentru o distribuţie normală a valorilor şi doar P=0,95 pentru o distribuţie unimodală anormală.

Rezultă deci, în conformitate cu standardul DIN 32645, că limita de decizie, x_L, este

$$x_L = 3s_B/b \qquad (3\text{-}36)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu b ca fiind sensibilitatea corespunzătoare liniei de calibrare. Limita de decizie în conformitate cu ecuaţia (3-36) este convenabilă ca o caracteristică procedurală, dar nu este convenabilă pentru interpretarea statistică a rezultatelor analitice, de exemplu, de a obţine conţinutul cel mai înalt posibil, dacă acolo nu este un semnal distinct de blanc. Aşa cum se observă din figura 3.22., riscul pentru valoarea critică măsurată este β=0,5.

În vederea obţinerii unui risc comparabil al erorii pentru eroarea de tipul 2 (α=β) este necesară o definiţie a limitei de detecţie, x_{LD}; în acest moment va fi considerată ca intervalele de încredere atât ale valorii blancului cât şi ale valorii măsurate (la limita de detecţie):

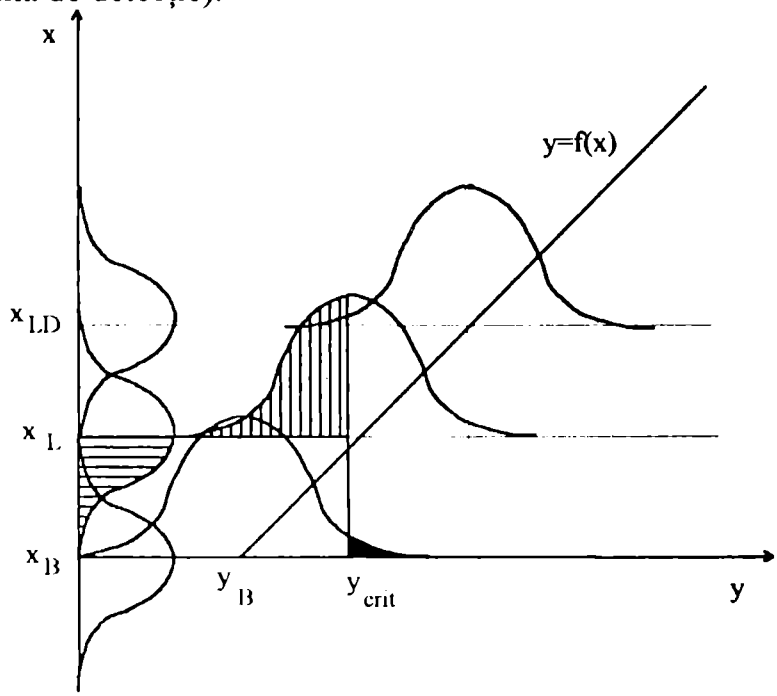


Figura 3.22. - Distribuţia valorilor măsurate şi analitice cu limite critice pentru definirea limitei de decizie x_L, şi a limitei de detecţie x_{LD}.

$$x_{LD} = \frac{\left[\frac{t(f_B;\bar{P})s_B}{\sqrt{n_B}} + \frac{t(f_N;\bar{P})s_L}{\sqrt{n_L}}\right]}{b} \qquad (3\text{-}37)$$

Presupunând $\frac{t(f_B;\bar{P})}{\sqrt{n_B}} = \frac{t(f_N;\bar{P})}{\sqrt{n_L}} = 3$, rezultă

$$x_{LD}=6s_B/b \qquad (3\text{-}38)$$

aşa numita limită garantată pentru puritate Kaiser. A fost menţionat că, "limita de detecţie 2σ" adesea stabilită de către fabricanţi (producători), egalează, când se utilizează ca procedură caracteristică, un nivel de semnificaţie P=0,95 (pentru distribuţia normală a valorilor măsurate); pentru comparaţiile statistice, de exemplu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exprimarea limitelor, limita 2 σ este bazată doar pe nivelul de semnificaţie $\bar{P}$=0,66, corespunzătoare unui risc α=32%.

În cazul în care limita de decizie sau limita de detecţie nu pot fi obţinute prin măsurări repetate ale blancului, estimarea lor este posibilă pe baza intervalului de încredere al liniei de calibrare. Atunci când, în conformitate cu ecuaţiile (3-31, 3-35, 3-36) limita de decizie poate fi calculată:

$$x_L = \frac{t\left(f = n-2;\bar{P}\right)s_{\bar{y}(x),c}}{b} = \frac{t\left(f = n-2;\bar{P}\right)s_{y,x}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\left(x-\bar{x}\right)^2}{Q_x}}}{b} \qquad (3\text{-}39)$$

ca procedură caracteristică, limita de detecţie relevantă statistic este dată, sub consideraţiile ecuaţiilor (3-32, 3-37) de:

$$x_{LD} = s_{y,x}\sqrt{\frac{t\left(=m-1;\bar{P}\right)^2}{m} + \frac{t\left(=n-2;\bar{P}\right)^2}{n} + \frac{\frac{\left(x-\bar{x}\right)^2}{Q_x}}{b}} \qquad (3\text{-}40)$$

limita de decizie şi limita de detecţie au un caracter calitativ sau semi-calitativ al unei caracteristici analitice.

Exprimarea unei limite generale de cuantificare, de exemplu, a limitei x_{LD} calculată ca un multiplu al variaţiei blancului, probabil $x_{LD}=ks_B/b$, peste care determinările sunt posibile, nu este foarte potrivită, deoarece k, depinde uneori, asemenea unei limite, direct de precizia relevantă, adică de o deviaţie standard relativă necesară $s_{x,rel}=1/k$.

3.12.8. Validarea procedurilor de calibrare

Procedurile de calibrare au fost validate cu privire la cerinţele speciale de observare sub care modelele de calibrare au fost dezvoltate, de exemplu, principial, s-a asigurat prin studii experimentale că anumite facilităţi de performanţă (exactitate, precizie, selectivitate, specificitate, liniaritate, domeniu de lucru, sensibilitate, limită de decizie, limită de detecţie şi limită de cuantificare, rezistenţă) realizează cerinţele.

Ca bază a validării, aceste cercetări au fost realizate lucrând cu un procedeu fundamental de calibrare, în afara unei noi metode de determinare a facilităţii metodei şi este posibilă superioritatea faţă de metodele tradiţionale. În vederea asigurării unei stabilităţi pe termen lung este necesar să se realizeze re-validarea, posibil combinată cu utilizarea diagramelor controlului calităţii, peste perioade de timp semnificative care sunt căzute de acord.

În ceea ce priveşte calibrarea, este de o importanţă specială să se caracterizeze următoarele trăsături de performanţă:

1. exactitatea valorilor analizei
2. precizia calibrării şi a rezultatelor analitice;
3. modul calibrării (liniar/neliniar) şi scopul (domeniul de lucru, sensibilitatea, limita de decizie, limita de detecţie).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În general, exactitatea rezultatelor analitice este asigurată prin studii de regăsire. Conform ecuației (3-12), pentru probe selectate cu cantități cunoscute ("adevărate"sau "drepte") de substanță, fiecare viteză de regăsire sau funcție de regăsire sunt determinate.

Precizia calibrării este caracterizată prin intervalul de încredere a valorilor y estimate:

$$\Delta y_{x,c} = s_{\bar{y}(x),c} t(P; f = n-2) \qquad (3\text{-}41)$$

cu deviația standard $s_{y(x),c}$ pentru o valoare medie $\bar{y}_{x,c}$ la poziția x, în conformitate cu ecuația (3-31). În schimb, precizia analizei este exprimată conform ecuației (3-32) prin intervalul de prezicere

$$\Delta \bar{y}_{x,p} = s_{\bar{y}(x),p} t(P; f = n-2) \qquad (3\text{-}42)$$

a unei valori medii $\Delta \bar{y}_{x,p}$ la poziția x (a n măsurări).

Precizia rezultatelor analitice este strâns legată de adecvarea modelului de calibrare. Liniaritatea este testată prin compararea varianțelor reziduale în conformitate cu criteriile date în secțiunea (2.6.4.). În plus, informații suplimentare pot fi obținute printr-o analiză a reziduurilor $d_i - = y_i - \bar{y}_i$. În special prin intermediul pachetelor de software pentru analiza de regresie, reziduurile pot fi vizualizate grafic direct şi evaluate. Dacă calea este aleasă corect reziduurile variază întâmplător aşa cum arată fig. 3.23.a. Figura 3.23.b prezintă un caz tipic pentru un model ales fals. Aici, în locul unei aproximări liniare, trebuie ales, de exemplu, un model neliniar.

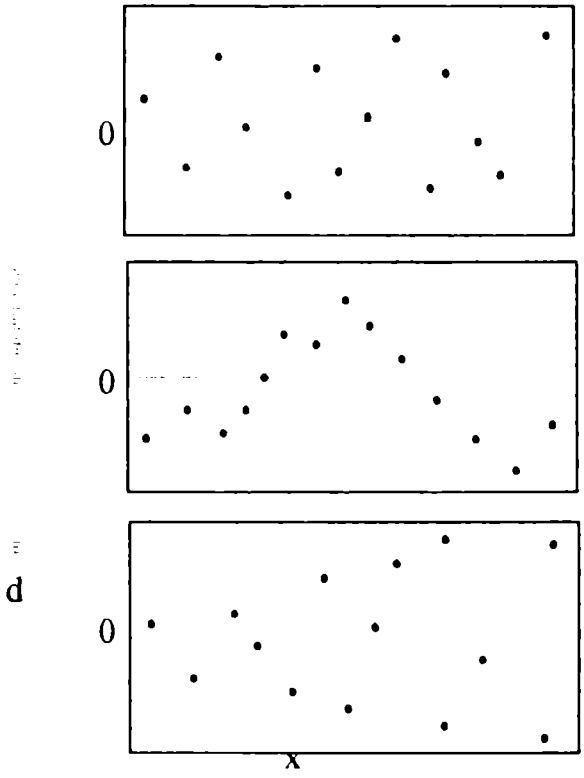


Figura 3.23.- Reprezentări caracteristice ale reziduurilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În fig. 3.23.c. poate fi observată o creştere a varianţei reziduale cu creşterea valorilor analitice, un caz tipic de heteroscedasticitate (cu dispersie esenţial dependentă de alte variabile), care necesită alegerea regresiei ponderate, în schimbul unei calibrări liniare neponderate.

În cazul regresiei ponderate, dependenţa varianţei valorilor măsurate s_y^2 şi parametrul analitic au fost determinaţi în studii preliminare. Astfel, funcţia rezultată poate fi antrenată pentru ponderea directă în programele de calcul corespunzătoare, de exemplu, în forma $w=1/s_y^2=1/x$.

Când se calculează parametrii de regresie printr-o minimalizare a celor mai mici pătrate analogă ecuaţiilor (3-16 la 3-22), se utilizează variaţiile punctelor măsurate individual $s_{y,i}$ spre a obţine factorii de ponderare care sunt prin urmare introduşi în forma

$$w = \frac{\frac{1}{s_{y,i}^2}}{n\sum\left(\frac{1}{s_{y,i}^2}\right)} \qquad (3\text{-}43)$$

în calcularea sumelor pătratice ponderate, care sunt funcţii de forma:

$$Q_{x,w} = \sum w_i x_i^2 - \frac{\left(\sum w_i x_i\right)^2}{n} \qquad (3\text{-}44)$$

$$Q_{y,w} = \sum w_i y_i^2 - \frac{\left(\sum w_i y_i\right)^2}{n} \qquad (3\text{-}45)$$

$$Q_{xy,w} = \sum w_i x_i y_i - \frac{\sum w_i x_i \sum w_i y_i}{n} \qquad (3\text{-}46)$$

Parametrii regresiei liniare ponderate sunt astfel obţinuţi conform ecuaţiilor (3-16 la 3-22) respectiv cu sumele pătrate ponderate.

Specific

$$a_{x,w} = \sum w_i y_i - \frac{b_{x,y}\sum w_i x_i}{n} \qquad (3\text{-}47)$$

şi

$$s_{y,x,w} = \sqrt{\frac{\left[w_i\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2\right]}{(n-2)}} \qquad (3\text{-}48)$$

Uneori, ca o alternativă la calibrarea ponderată, este recomandabil să se restrângă domeniul de lucru la acele domenii parţiale cu homoscedasticitate (omogenitatea varianţei). Considerând apariţia relativ mare a datelor de calibrare heteroscedastică, totuşi, în practica analitică, posibilitatea aplicării regresiei ponderate trebuie, în general, să fie luată în considerare într-o măsură mai mare. În acest fel, se obţin rezultate analitice mai sigure, cu o precizie înaltă, care este constantă pe o întindere mare şi acoperă întregul domeniu de lucru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.13 Validarea şi asigurarea calităţii măsurărilor chimice

3.13.1. Aspecte generale

Metodele analitice, instrumentaţia şi personalul folosite de laboratoarele acreditate, trebuie să fie bine caracterizate, astfel încât să fie clar precizat domeniul de aplicabilitate şi fiabilitatea totală a acestora [79]. Acesta este scopul de bază al validării.

Ca urmare, cele mai importante caracteristici de performanţă, cum ar fi limita de detecţie, domeniul de lucru, acurateţea, precizia şi rezistenţa, trebuie determinate în condiţii reale astfel încât analistul să determine, de asemenea, caracteristici ale matricii reale.

În activitatea practică, operaţia analitică este utilizată pentru a rezolva o multitudine de probleme diverse care apar în ştiinţă, tehnologie şi alte activităţi umane. De aceea, atunci când sunt evaluate metodele analitice individuale, sunt aplicate criterii foarte diferite. Astfel, validarea unei metode analitice, trebuie clarificată pentru ce procedură este potrivită şi pentru care este nepotrivită. Aceste limitări, pentru stabilirea criteriilor, trebuie determinate exact, astfel încât chimistul analist să poată apela la date sigure pentru caracterizarea unei metode, sau să se observe dacă pentru o problemă concretă, această caracterizare a fost realizată totuşi. Astfel, validarea unei metode analitice ne ajută să dăm o definiţie clară conceptului modern al calităţii, pentru a stabili, pe baza documentaţiei, în mod transparent chiar în cadrul laboratorului şi pentru beneficiar "compatibilitatea cu scopul".

Validarea a fost considerată, pe de o parte, ca o completare a unui eveniment analitic; pe de altă parte ca o dovadă a progresului atunci când se adoptă o metodă dezvoltată din exterior; validarea este, prin urmare, întotdeauna necesară, indiferent dacă procedurile standard naţionale şi internaţionale corespunzătoare sunt aplicate. De asemenea, trebuie să se aibă în vedere că validarea este un proces continuu; strict vorbind, orice modificare a sistemului analitic (un laborator diferit, o piesă diferită a unui aparat, un analist diferit) necesită o altă validare. Bineînţeles, gradul necesar al (re)validării va fi adaptat la tipul şi scopul modificărilor.

În câteva situaţii, validarea (şi documentarea ei) pot fi considerate ca fiind cartea de vizită a laboratorului; cu excepţia necesităţilor formale ale acreditării, este scoasă în evidenţă clar competenţa unui laborator.

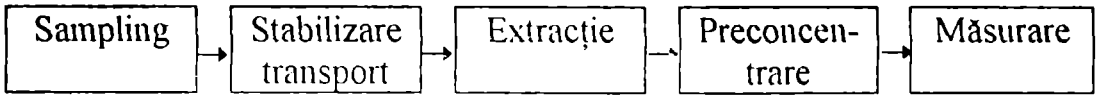
Tipul, măsura şi conduita unei validări corecte ne permit să tragem concluzii, nu numai asupra metodei analitice şi a echipamentelor instrumentale adecvate, dar de asemenea, indică ce laborator analitic are o conducere motivată, funcţionari şi operatori competenţi; prin urmare, validarea nu se referă numai la metodele analitice ci şi la instrumentaţia de laborator şi la personalul laboratorului. În special, valoarea serviciului unui laborator prestat pentru un consumator devine aparent măsura că obiectivele analitice de calitate sunt orientate spre nevoile reale ale clienţilor pe care le necesită datele analitice.

Punctul de start al oricărei operaţii analitice de rutină este dezvoltarea metodelor analitice. Aceasta înseamnă o mare cheltuială de timp şi personal şi de aceea nu poate fi oferită în orice laborator. Totuşi, această aplicaţie dezvoltată este adesea descrisă în publicaţiile şi rapoartele ştiinţifice astfel încât o mare parte a acestei cheltuieli poate fi economisită. Modificări şi adaptări mici ale echipamentului într-un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

laborator sunt mai ales inevitabile şi vor fi tratate ca oricare alte dezvoltări. Adesea, acesta este principiul care hotărăşte oportunitatea procedurii pentru o aplicaţie stabilă în munca de rutină.

Dacă mai târziu metodologia unei proceduri existente este optimizată, este foarte important să se identifice în mod clar etapa care este cel mai mult responsabilă de rezultatele nesatisfăcătoare. În special când se lucrează la un nivel de concentraţie în urme, este cunoscut că primele etape ale analizei determină cele mai importante probleme. Natural, aceasta este semnificaţia pentru orice laborator, pentru că acceptarea unei autorizaţii pentru sampling nu presupune numai existenţa competenţei relevante şi scrierea instrucţiunilor de sampling ci şi validarea acestei etape.



$$S^2_{Pr} + S^2_{stab} + S^2_{extr} + S^2_{mas} = S^2_{tot}$$

Figura 3.24. - Etapele individuale ale analizei.

Laboratoarele de lucru aliniate la EN 45001 sunt obligate să nu accepte autorizaţii de măsurare când există în mod clar sampling ineficient sau condiţii proaste de transport sau atunci când proba sau analitul nu au fost stabilizate.

Pentru a prezenta concis drumul de la preliminarii la o metodă validată, este elocventă reprezentarea grafică a lui Taylor (fig. 3.25.) referitoare la dezvoltarea procedurilor analitice.

Fiecare metodă sau variantă a acesteia, trebuie considerată ca una preliminară, atâta timp cât validarea necesară operaţiei nu a fost efectuată. Aşa cum se poate observa din fig. 3.25. prima etapă este aceea de a verifica experimental dacă o metodă este "sub control statistic". Aşa vor sta lucrurile dacă:

-valorile medii ale măsurărilor sunt constante pe o perioadă lungă de timp, la concentraţii coborâte de analit precum şi la concentraţii mari;

-precizia este suficientă;

-precizia este constantă;

-toate celelalte caracteristici sunt menţinute constante;

-aceste condiţii sunt valabile nu numai pentru măsurarea probelor pentru calibrare, ci şi pentru măsurarea analitului în matricea corespunzătoare.

Numai după ce aceste cerinţe sunt satisfăcute are sens să se intre în faza următoare a validării, care serveşte pentru a dovedi acurateţea metodei. Această fază, de obicei, cere multă cheltuială deoarece unele laboratoare trebuie să fie retrase sau trebuie aplicată o metodologie complet diferită. În orice caz, nici o metodologie nouă, nici o variantă a uneia stabilite, nu poate fi aplicată în operaţia analitică de rutină, fără a avea validarea completă şi datele validării dovedind potrivirea pentru acest scop. Măsura necesară a validării este orientată, adică modificările mari sau mici în metodologie nu sunt hotărâte decât de măsura validării anterioare. Deşi validarea poate fi realizată de funcţionarul actual utilizând metode în operaţia practică, după

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

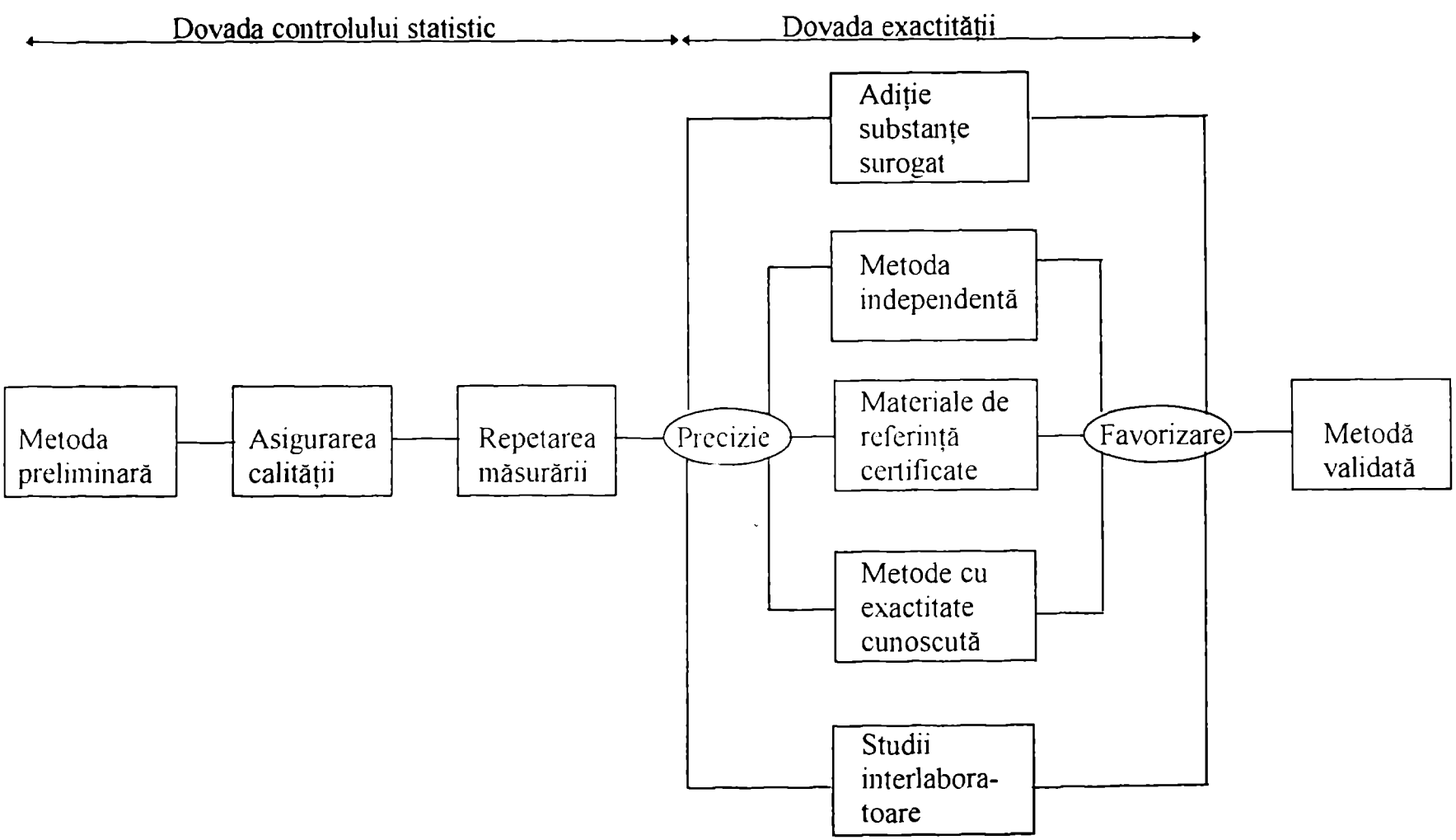


Figura 3.25.- Dezvoltarea procedurilor analitice [70, 71]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

validare, metoda trebuie aprobată utilizând mai multe cunoştiinţe expert ale unei conduceri autorizate, de preferinţă a analistului din administraţia laboratorului.

Pornind de la aceasta, aşa cum se solicită în EN 45001, urmează să fie comentate toate procedurile precum şi toate modificările procedurale. Pentru a realiza validarea unei proceduri se cere o procedură standard de operare (SOP) clară. Această SOP trebuie să fie în acord cu standardul ISO 78/2 şi include, separat de instrucţiunile pentru operarea experimentală, informaţia despre domeniul de aplicabilitate a metodei precum şi interferenţele posibile, independente de instrucţiunile pentru operaţii experimentale. Deci, această procedură standard de operare trebuie considerată ca document - ghid pentru scopurile validării: domeniul de aplicare cel mai larg al metodei trebuie să ducă la o validare cât mai extinsă.

În concluzie sarcinile validării iniţiale sunt:

-de a dovedi "potrivirea pentru scop" în cazul dezvoltării sau modificării automate a metodelor;

-de a dovedi cu documente competenţa analistului în cunoaşterea caracteristicilor de preformanţă, precizate de standard, în cazul standardelor validate, de exemplu prin înregistrarea datelor de repetabilitate, selectivitate şi precizie;

-de a furniza în fiecare caz date suficiente, necesare la fixarea limitelor de control pentru practica zilnică, determinante pentru caracteristicile de performanţă cunoscute.

3.13.2. Definiţii ale validării

Înainte de a fi prezentate toate detaliile tehnice de validare a metodei analitice, a instrumentaţiei de laborator şi a personalului, trebuie să fie făcută o scurtă trecere în revistă a definiţiilor curente ale validării, deoarece - în ciuda diferenţelor inevitabile- în ansamblu - o privire generală este în mod clar necesară. Definiţia cea mai interesantă şi mai importantă este prezentată de documentul EURACHEM/WELAC [72]:

"Ca şi evaluarea incertitudinii pentru o anumită metodă, alte verificări au nevoie să fie luate în considerare, iar caracteristicile de performanţă ale metodei sunt înţelese şi demonstrate, că metoda este eficace ştiinţific în condiţiile în care este aplicată. Toate aceste verificări sunt cunoscute sub denumirea de validare.

Validarea unei metode stabileşte -prin studii de laborator sistematice- care caracteristici de preformanţă ale metodei satisfac specificaţii înrudite, atunci când se utilizează rezultatele analitice determinate. Caracteristicile de performanţă determinate includ: selectivitate, specificitate, domeniu de liniaritate, sensibilitate, limită de detecţie, limită de determinare, rezistenţă, exactitate, precizie.

Aceşti parametrii pot fi stabiliţi în documentaţia metodei, aşa încât utilizatorii pot evalua potrivirea metodei la necesităţile lor particulare. Metodele standard vor fi dezvoltate colaborând cu un grup de experţi. În teorie, această dezvoltare poate include consideraţiile privind toate aspectele necesare validării. În orice caz, responsabilitatea rămâne cu siguranţă utilizatorului pentru a se asigura că documentaţia validării metodei este suficient de completă pentru a-i satisface necesităţile."

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Înainte de a ne apropia de sensul şi intenţiile definiţiei actuale a validării furnizate de EURACHEM/WELAC, aşa cum reiese din definiţia de mai sus, trebuie menţionate şi definiţii din alte domenii. Astfel, în context farmaceutic, validarea este de o importanţă semnificativă. Iată una dintre definiţii:

"Validarea reprezintă evaluarea sistematică a unui procedeu analitic pentru a demonstra că acesta este verificat în condiţiile în care este aplicat".

Conform Farmacopeei Statelor Unite ale Americii [73]:

"Validarea unei metode analitice reprezintă procesul prin care se demonstrează, prin studii de laborator, care caracteristici de preformanţă sunt exprimate în termenii parametrilor analitici. Parametrii tipici care pot fi luaţi în considerare pentru validarea tipurilor de analize descrise în acest document sunt: precizie, exactitate (acurateţe), limită de detecţie, limită de determinare, selectivitate, domeniu de liniaritate, rezistenţă."

În privinţa analizei alimentelor este citată următoarea definiţie [74]:

"Validarea. Procedeu care asigură că o metodă de testare este cât de cât sigură. Acest proces de verificare a metodei este alcătuit dintr-un program de validare a metodei care răspunde întrebării: cât de precisă este metoda când este folosită de utilizator."

Noul program al Asociaţiei Chimiştilor Analişti Oficiali (AOAC) [75] menţionează următorii parametrii pentru a fi determinaţi la validare:

"Exactitate (acurateţe), regăsire, curbă de calibrare, liniaritate, limită de detecţie, limită de cuantificare, precizie, repetabilitate şi reproductibilitate, sensibilitate, specificitate."

Ghidul ISO/IEC afirmă [70]:

"Validarea reprezintă confirmarea prin examinare şi furnizarea de evidenţă obiectivă că cerinţele particulare pentru utilizare specifică sunt împlinite (evidenţa obiectivă, informaţie care poate fi dovedită adecvată pe bază de fapte obţinute prin observaţie, măsurare, testare şi alte mijloace). Cu alte cuvinte, validarea stabileşte că o metodă analitică, un procedeu sau, un instrument sunt adecvate pentru un scop intenţionat."

Această comparaţie scoate în evidenţă două aspecte total diferite: -pe de o parte, o asemănare a documentelor individuale privind parametrii care sunt importanţi pentru validare, pe de altă parte, cea mai mare parte a acestor definiţii nu constituie arealul limbii germane. De aceea, fiecare analist examinează îndeaproape aria responsabilităţii sale. Validarea nu este numai o preocupare a acreditării în acord cu standardele europene din seria EN 45000 în arealul voluntar, dar, de asemenea, este de o importanţă foarte mare, în domenii dirijate (farmacie, alimente, Organizaţia Mondială a Sănătăţii, etc.). Aceasta asigură în plus faţă de semnificaţia curentă a acreditării, că toate domeniile chimiei analitice sunt orientate către necesitatea pentru metode validate potrivite. Îndată ce este posibil aceasta trebuie să aibă un efect asupra cercurilor academice şi ştiinţifice.

Ghidurile EURACHEM/WELAC pentru acreditare scot în evidenţă următoarele: studiile sistematice de laborator stabilesc caracteristicile de performanţă pentru a permite o evaluare semnificativă a aplicaţiei acestei metode. Aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caracteristici de performanță cuprind prevederi asupra preciziei și rezistenței; toate caracteristicile de performanță pot fi arătate utilizatorului cât și faptul dacă procedeul este aplicabil pentru o problemă dată sau nu. Mai mult, documentele țin seama că nu printr-o cale lungă vom avea toate procedeele validate satisfăcător și chiar în cazul când datele validării sunt date, mai multe laboratoare utilizează variante ale procedurii. În acest caz, din nou, responsabilitatea rămâne în principal laboratorului analitic. Când o metodă standard a fost aplicată,probleme pot apare adesea din cauza judecăților formale, în ciuda faptului că toate persoanele interesate știu sigur că această metodă este foarte sau complet nepotrivită. În finalul acestor ghiduri este stipulat că, de asemenea, în cazul unei bune proceduri standard validate, un laborator analitic trebuie să furnizeze validarea internă. În acest caz, validarea poate fi restrânsă la determinarea datelor potrivite pentru verificarea competenței operatorului pentru ca acesta să fie adecvat pentru a realiza procedeul.

Când se încearcă extragerea similitudinilor, în ciuda tuturor diferențelor produse în principalele puncte ale citatelor menționate mai sus, se obține o listă a punctelor indispensabile pentru toate considerațiile validării.

Conținutul primar al tuturor documentelor privind validarea metodelor analitice este, prin urmare:

-scrierea documentației metodei;

-potrivirea pentru operația de rutină; rezistența metodei;

-siguranța metodei, dovedită cu probe reale;

-conținutul statistic al caracteristicilor de performanță.

Această listă poate servi ca un ghid pentru discuții mai îndepărtate; diferențele de problemă relatată în interpretarea termenilor: "documentație", "potrivire", "siguranță", "comandă" și "caracteristici de performanță" sunt orientate spre termenul central de "calitate".

3.13.3. Scopul și succesiunea validării. Validarea metodei analitice.

Pentru fiecare metodă analitică, echipament de laborator sau echipă de personal din laborator trebuie să existe o procedura standard de operare. Această procedură este preliminară, până când datele validării se dovedesc a fi potrivite. În general, bazat pe datele de validare, procedeul de operare standard trebuie verificat cu atenție. Punctele astfel afectate pot corespunde unei modificări a procedurii, dar mai mult, adesea, se vor lega la o specificație a domeniului de aplicație privind matricea și domeniul de concentrație.

Pentru a stabili o bună funcționare analitică pentru fiecare procedeu, obiectivele de calitate reale, susținute prin rezultatele validării fundamentale trebuie să fie documentate și predeterminate; proba test în laborator trebuie făcută într-un asemenea mod încât operația analitică să fie realizată numai pe baza unei proceduri de operare standard. Astfel, s-a ajuns la concluzia că o extensie a domeniului de concentrație sau al adaptării unei metode la altă matrice poate duce la măsurări incorecte. Dacă este necesar, metoda poate fi revalidată pentru a se asigura că extensia domeniului de aplicație (concentrație) nu afectează fiabilitatea metodei.

Dacă, de la început, o procedură standard de operare este realizată într-o manieră generală, atunci scopul validării va deveni mai important. Astfel scopul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

depinde de numărul etapelor unei proceduri, de tipul şi diversitatea matricilor şi de domeniul de concentraţie. Dacă calitatea siguranţei sistemului este structurată în maniera că SOP determină numai o singură etapă, de exemplu, cântărirea, scopul validării va fi mult mai mic decât este cazul unei proceduri multinivel constând în: cântărire, extracţie, spălare, preconcentrare, calibrare, identificare şi determinare. O consideraţie analogă este adevărată în privinţa domeniului de concentraţie: o metodă aplicată numai la controlul unei valori limită nu necesită un domeniu dinamic larg; astfel un grad mai mic de validare este satisfăcător pentru că numai puţine trepte de concentraţie trebuie să fie studiate. Măsura validării poate fi considerată ca volumul unei cutii (fig.3.27.). Extinderea unei arii de aplicabilitate a unei proceduri standard de operare-de exemplu, în cazul unei practici, nu determină cheltuieli în plus pentru validare, dar determină cheltuieli care sunt un multiplu al originalului.

Situaţii tipice dintr-un laborator analitic sunt reprezentate prin cazurile A, B şi C. O procedură de tip A este restrânsă la un tip bine definit al matricei şi un domeniu relativ mic de concentraţie, dar care acoperă mai multe etape. O procedură de tip B este raportată numai la o singură etapă de operare dar poate fi aplicată la mai multe matrici, de exemplu, o determinare finală utilizând cromatografia de gaze sau spectrometria de absorbţie atomică. Tipul C caracterizează o procedură cu câteva etape care este valabilă pe un domeniu larg de concentraţie, dar testată numai pentru o singură matrice. De asemenea, când se ia în consideraţie succesiunea etapelor validării fundamentale, nu se aplică nici o regulă strictă, dar din nou, pot fi adoptate câteva principii ale dezvoltării metodei analitice. Acestea sunt:

-pornind de la un singur nivel de concentraţie, întregul domeniu de lucru poate fi verificat din etapă în etapă;

-pornind de la determinarea finală, o fază premergătoare alteia trebuie inclusă în procesul de validare;

-pornind de la măsurarea standardelor, toate matricile relevante trebuie încercate una după alta.

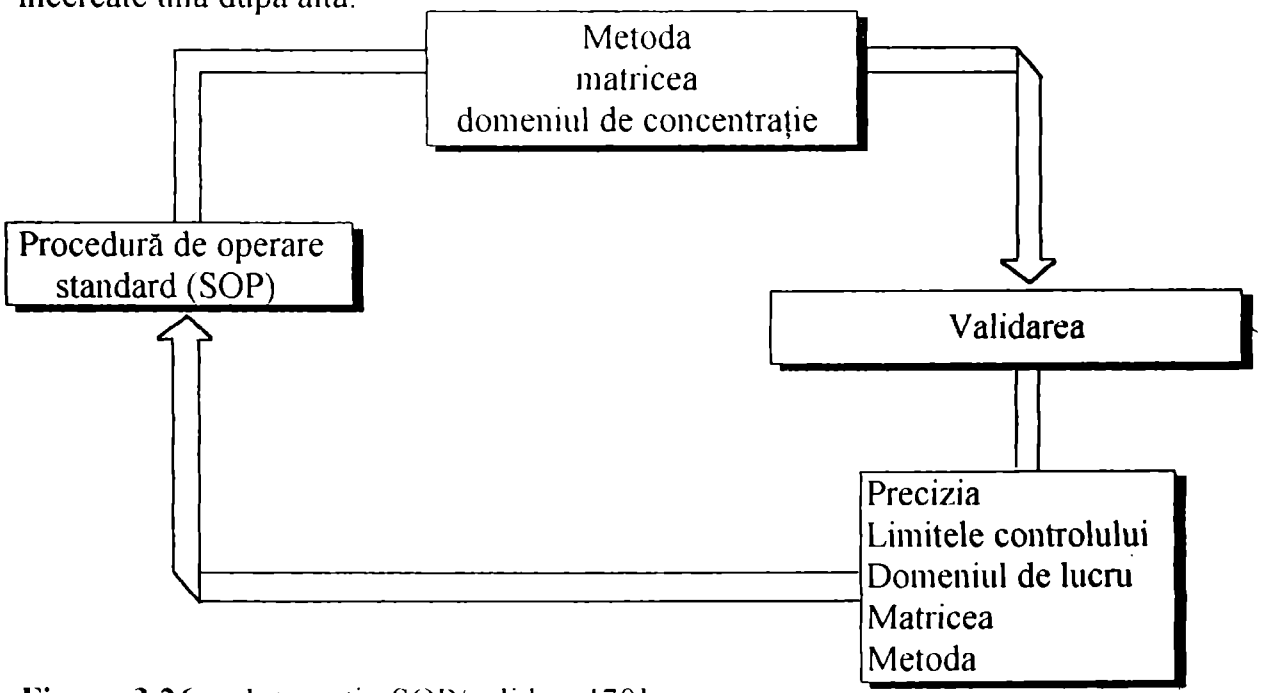


Figura 3.26. - Interacţia-SOP/validare [70]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

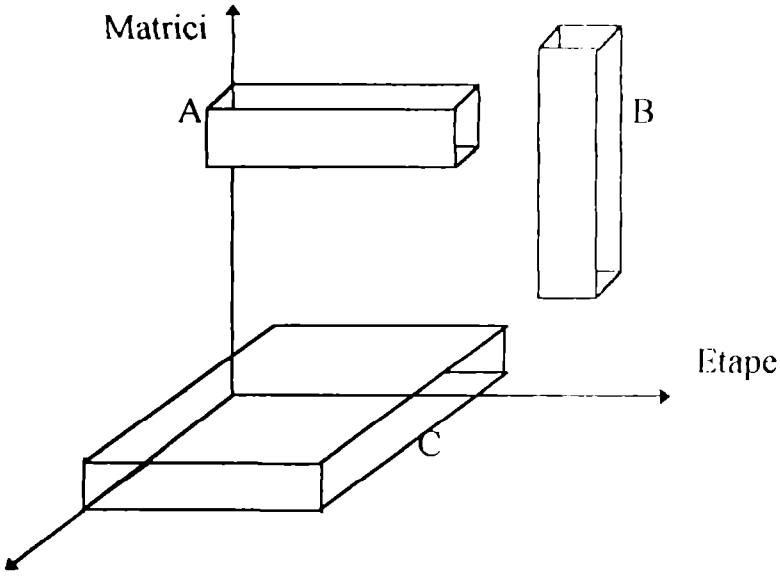


Figura 3.27. - Scopurile validării

În orice fază a acestui proces trebuie să se verifice prin metoda caracteristicilor de performanţă, dacă metoda funcţionează încă satisfăcător; altfel, trebuie iniţiate îmbunătăţiri metodologice suplimentare. Determinarea vitezei de regăsire este un test util pentru oportunitatea unei metode.

Atunci când aceste operaţii au fost completate, rămâne de dovedit doar siguranţa şi/sau comparabilitatea. Depinzând de problemă, aceasta poate fi realizată în multe şi diverse moduri. În cel mai simplu caz, este utilizat un material de referinţă potrivit ca matrice, analit şi domeniu de concentraţie.

Dacă toate metodele sunt limitate sau nepotrivite, atunci rămâne numai alternativa de a se efectua un studiu interlaboratoare pentru determinarea comparabilităţii. Aceasta presupune că toate laboratoarele participante realizează munca lor după proceduri identice şi exacte.

În afara semnificaţiei generale a caracterizării metodelor analitice prin corespondenţa caracteristicilor de performanţă, în cadrul asigurării calităţii acestea servesc pentru două scopuri:

-pe de o parte, pentru a indica, în principiu, potrivirea procedeului la o problemă analitică sigură;

-pe de altă parte susţin elementele de control şi alte specificaţii care permit să se dovedească că procedura a fost sub control pentru fiecare analiză.

În orice caz, aceste caracteristici de performanţă întâlnite în ghidul EURACHEM/WELAC, pot fi utilizate numai pentru scopurile menţionate mai sus când se fac determinări dintr-o matrice reală în condiţii de rutină. Astfel, validarea nu înseamnă a determina limita de detecţie, precizia, etc. în condiţii instrumentale optime, dar implică toate aceste condiţii ce caracterizează întreg procesul, inclusiv toate etapele de preparare.

Pornind de la aceste consideraţii de bază ale scopului validării, câteva ghiduri concrete urmăresc să uşureze evaluarea cazurilor individuale. Pentru a face acestea,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

procedurile au fost clasificate în acord cu scopurile aplicației. Acceptând unele diferențe, avem următoarele categorii:

-proceduri pentru determinarea calitativă;

-proceduri pentru determinarea componentului minor și major conținut;

-proceduri pentru analiza de urme;

-proceduri pentru determinarea parametrilor fizico-chimici care sunt grupați în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. - Relația dintre destinația procedurii și caracteristicile procedurii de determinare [70]

Caracteristici de performanță	Calitativ	Determinarea conținutului	Analiza de urme	Parametru fizico-chimic
Exactitate (acurateţe)		x	x	x
Precizie		x	x	x
Liniaritate/domeniu de lucru		x	x	x
Selectivitate	x	x	x	x
Limită de detecție	x		x	
Limită de cuantificare				
Rezistență	x	x	x	x

Pentru definirea caracteristicilor analitice individuale ne putem referi la teoria lui Danzer. În special, definiția exactității (acurateței), preciziei, liniarității și limitei de detecție se potrivesc cu cele date în Ghidul I EURACHEM/WELAC din 1993, intitulat "Acreditarea laboratoarelor chimice. Laboratorul guvernamental de chimie." În orice caz, în sensul asigurării calității, selectivitatea nu este un concept abstract, dar a fost verificat în cursul validări prin măsurări fiabile și exacte pe probe reale. Dacă total intenționat, substanțele interferente sunt adăugate sistematic probei, se verifică suficient selectivitatea și este studiată relația dintre rezultate și interferențe.

Același este adevărul și despre limita de cuantificare și domeniul de lucru al unei proceduri. Deoarece aici se are în vedere în principal rezolvarea fără o extrapolare la valori ridicate sau coborâte se aplică o lege a fierului:

Domeniul de lucru nu depășește o dovadă pentru probe reale prin validare.

Astfel, limita de cuantificare este definită ca proba având conținutul nativ al analitului cel mai scăzut, pentru care datele despre exactitate și precizie pot fi furnizate. Aceasta definește limita de cuantificare ca limita cea mai scăzută a domeniului de lucru. Deoarece datorită lipsei fiabilității, determinările matematice pure nu-și satisfac scopul, de exemplu, 10 x limita de detecție sau 10 x deviația standard. Logic, se aplică în mod identic limita superioară a domeniului de lucru, care este adesea extins prin utilizarea diluțiilor. La concentrații mari, de asemenea, nu se poate face fără date experimentale despre exactitate deoarece limitările la procedurile de separare și preconcentrare sau efectele de saturare în timpul procedurilor de detecție conduc chiar la măsuri incorecte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Până în prezent nu există reguli generale cu privire la fiecare scop al validării sau al frecvenței acesteia. Totuși, este sigur faptul că o singură validare fundamentală nu poate garanta fiabilitatea operației pe termen lung. În special, în cazul procedurilor în care nu se operează mereu cu un număr adecvat de probe, este inoportun să aplicăm continuu metode de control.

De asemenea, utilizarea multiplă a unor instrumente complexe pentru mai mult decât o procedură analitică va necesita cheltuieli noi pentru validare, în special când sunt necesare modificări instrumentale minore sau majore. În general, evenimentele speciale în laboratorul de lucru vor cere o (re)validare constantă. Fără nici-o îndoială, o revalidare va fi necesară în funcție de gradul de schimbare în sistemul analitic de operare existent. Câteva dintre aceste evenimente sunt prezentate în tabelul 3.7. și sunt date propunerile pentru măsurarea corespunzătoare a validării.

Tabelul 3.7. - Măsuri luate în cursul revalidării ca urmare a unor evenimente diferite [70]

Evenimentul	Măsurarea de revalidare
• o probă nouă	• standard intern, adiție standard, probă duplicat
• câteva probe noi	• blancuri, (re)validare, utilizarea unui material de referință certificat sau a materialului "in house"
• analist nou	• precizie, calibrare, limită de detecție, limită de cuantificare, probe standard "in house";
• instrument nou	• verificarea specificațiilor operării, precizie, calibrarea, limită de detecție, limită de cuantificare, probe standard "in house";
• substanțe chimice noi, standarde	• identificarea parametrilor cinetici, standarde "in house";
• matrice nouă	• studii interlaborator, material de referință certificat, metode alternative;
• modificări minore ale metodei analitice	• proba rezultatelor identice obținute cu ambele variante (veche și nouă)

În cel mai simplu caz, o cauză a validării este primirea unei probe noi pentru analiză. Depinzând de metodă, la utilizarea unei singure probe se va alege o validare prin adăugarea unui standard intern, prin utilizarea metodei adaosului standard sau numai prin determinările duplicat realizate. Per număr de probe, au fost luate în considerare unul sau mai multe blancuri, o recalibrare și/sau utilizarea unui material de referință standard. Când un analist nou devine implicat într-o procedură specială, este necesară o mare atenție. Aici, în special pentru etapele de preparare a probelor dificile, cheltuiala este considerabilă; dacă este posibil, de la bun început, o a doua persoană trebuie să fie utilizată spre a dovedi prin validare, de asemenea, lui sau ei competența de a pune în funcție procedura.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În funcție de tipul evenimentului, acestea sunt diferitele grade ale validării. În cazul unei modificări minore în metodologia analitică, este suficient în primul rând să se opereze în paralel ambele variante pe o anumită perioadă de timp și să se demonstreze că valorile sunt identice. Această tehnică va fi expusă în cele ce urmează.

3.13.4. Tehnica specială a validării metodei

3.13.4.1. Precizia și exactitatea

Precizia și exactitatea sunt de o importanță deosebită în toată cercetarea analitică. Totuși, nu toate cazurile sunt ușor de determinat și de aceea trebuie făcute eforturi speciale pentru a obține o exactitate acceptabilă; dacă în plus, precizia este bună. Așa cum a fost ilustrat în fig. 3.25., există unele posibilități de a dovedi acuratețea unei metode analitice. În practică, calea cea mai simplă este aceea de a analiza un material de referință. În acest sens, există numai două dezavantaje: un material de referință potrivit nu este valabil pentru fiecare problemă și anumite etape de preparare a probei, ca și sampling-ul, nu pot fi controlate pe această cale.

O altă posibilitate de a verifica acuratețea este aplicarea unui principiu total diferit de măsurare. În plus, apare ideea că pot fi testate numai acele etape care sunt total independente una de alta. Dacă, de exemplu, ambele variante folosesc aceeași etapă de extracție, atunci procedurile nu sunt independente din punct de vedere al preparării probei.

3.13.4.2. Calibrarea

Dacă se iau în considerare procedurile potrivite de calibrare, obținerea unor date adecvate de calibrare este un principiu de bază pentru toate validările. Aici, cerințele necesare pentru o calibrare corectă vor fi reamintite în cele ce urmează:

a) standardele (variabila independentă) trebuie să fie fără eroare;
b) aceeași precizie pentru întreg domeniul de lucru;
c) modelul trebuie să fie potrivit;
d) erorile corespunzătoare semnalelor să fie distribuite uniform;
e) erorile să urmeze o distribuție uniformă.

Dacă siguranța standardului este recunoscută, întreaga analiză care se bazează pe el, nu este de folos. Problema preciziei în domeniul de lucru cel mai coborât și cel mai ridicat este, de asemenea, foarte importantă; de exemplu, standardul DIN 32645 poate fi aplicat cu aceeași precizie-determinată ca abatere standard- care este observată la ambele limite ale domeniului de lucru Aceasta trebuie să fie testată întotdeauna (testul F) și așa cum arată practica, mai multe metode prezintă o precizie slabă (abateri standard mari) la ambele limite ale domeniului de lucru. La prima vedere acest fapt este surprinzător, întrucât contrazice intuiția analistului. El ia în considerare, în general, deviația standard, în timp ce deviația standard relativă descrește cu creșterea concentrației, deviația standard absolută măsurată indică o creștere.

În practica de laborator, va fi observată problema diferitelor variante, în două moduri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) prin restrângerea domeniului de lucru şi-dacă este posibil -furnizarea câtorva domenii de lucru înguste, cu calibrare separată sau,

b) prin derivarea interdependenței abaterii standard de intensitatea semnalului şi utilizarea regresiei măsurate la obținerea curbei de regresie.

Dacă se favorizează cazul (b), atunci determinarea domeniului de încredere trebuie să fie abandonată pentru că acesta nu există în acest caz. Atunci, bineînțeles că ceilalți parametrii derivați nu există, în acord cu standardul DIN 32645, ca exemplu, limitele de decizie şi limitele de detecție, atâta vreme cât sunt determinați prin metodele domeniilor de încredere (fig. 3.28)

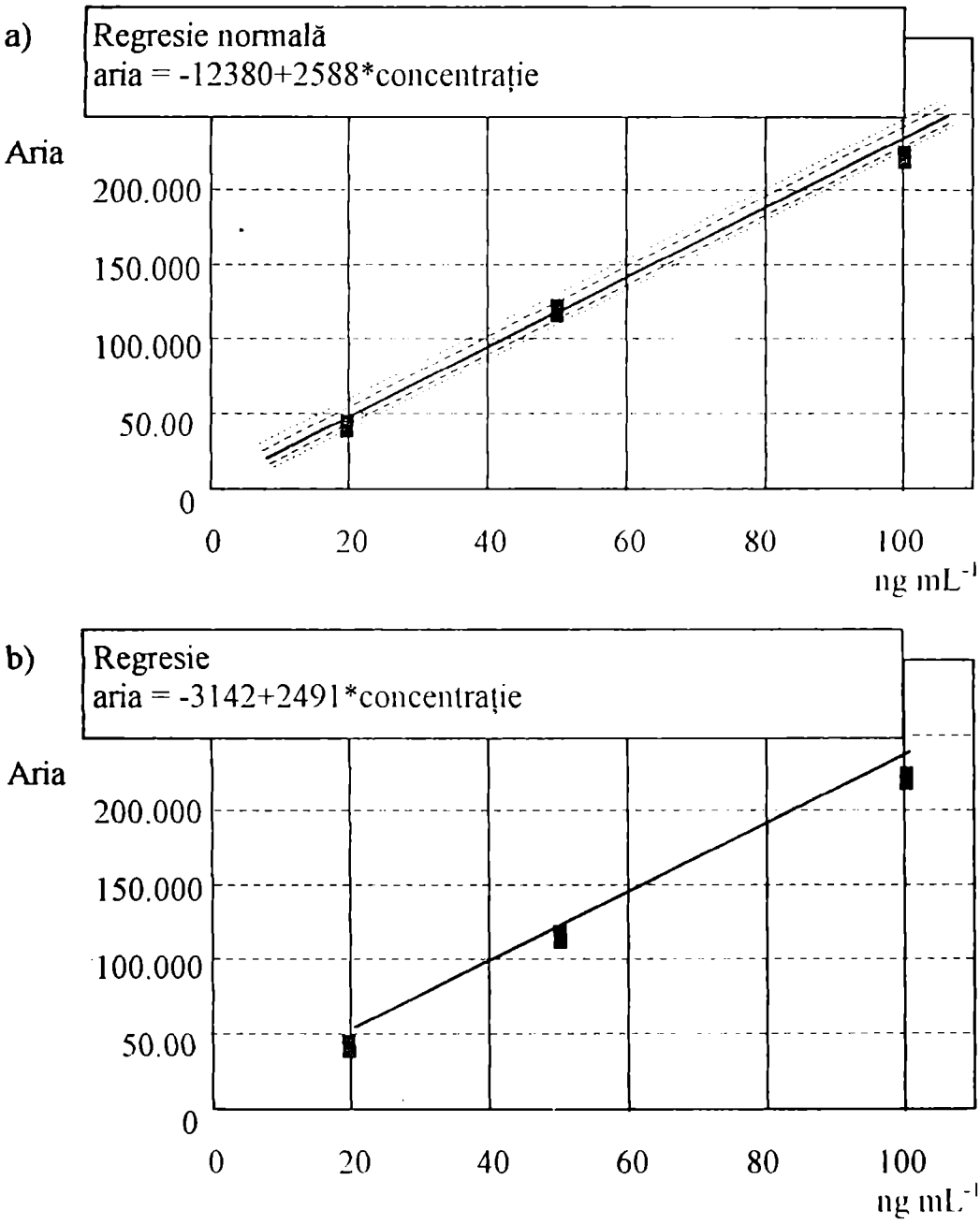


Figura 3.28. - Regăsirea normală (a) şi regăsirea utilizând variantă inversă la fiecare valoare a concentrației. Rezultatele pentru 200 ng mL^{-1} nu sunt prezentate din motive de extindere a scalei [70].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În practică este de primă importanţă examinarea interdependenţei dintre precizie şi concentraţie pentru că, astfel, măsurări incorecte vor fi la concentraţii joase. Aceasta poate fi demonstrată prin următorul exemplu: determinarea congenerului PCB prin GC-MS. La patru concentraţii diferite, standardele sunt preparate şi măsurate repetat, de patru ori fiecare concentraţie joasă şi cea mai ridicată, şi de două ori fiecare dintre cele două concentraţii intermediare.

Această calibrare, la 200 ng mL^{-1} care dă doar două puncte de date care au fost introduse în calcul, reprezintă, în special, în regiunea inferioară, diferenţe clare la trasarea curbelor. Aceste diferenţe sunt prezentate în fig. 3.28.b ca pantă puţin abruptă şi o pantă statistic ne-diferită de zero. Acest lucru înseamnă că, conform varianţei lui A (regresie normală), la concentraţii mai coborâte se găseşte un exces aparent de concentraţie.

3.13.4.3. Studii de regăsire

Studiile de regăsire reprezintă o altă cale importantă de dovedire a siguranţei unei metode. Cantităţi crescătoare de analit sunt adăugate unei probe cu conţinut foarte scăzut din acel analit, fiecare probă alicotă fiind amestecată. După aceea, fiecare probă alicotă este supusă procedurii şi cantitatea regăsită este comparată cu cea adăugată. În principal trebuiesc îndeplinite următoarele cerinţe:

1) analitul trebuie adăugat în aceeaşi formă chimică ca forma nativă prezentă iniţial;
2) trebuie să fie posibilă o bună omogenizare a probei;
3) conţinutul nativ-dacă este posibil-să fie sub limita de detecţie.

Dacă nu este posibil să se îndeplinească condiţiile de la punctele (1) şi (2) pentru întreaga procedură poate fi semnificativ să se realizeze cel puţin acele etape ale procedurii pentru care aceste condiţii esenţiale pot fi îndeplinite.

Pentru studierea regăsirii este important să fie analizată realizarea a câteva adiţii cu cantităţi diferite cunoscute; aceasta provine din stabilirea unei regăsiri corespunzătoare care este în realitate falsă (fig. 3.29.).

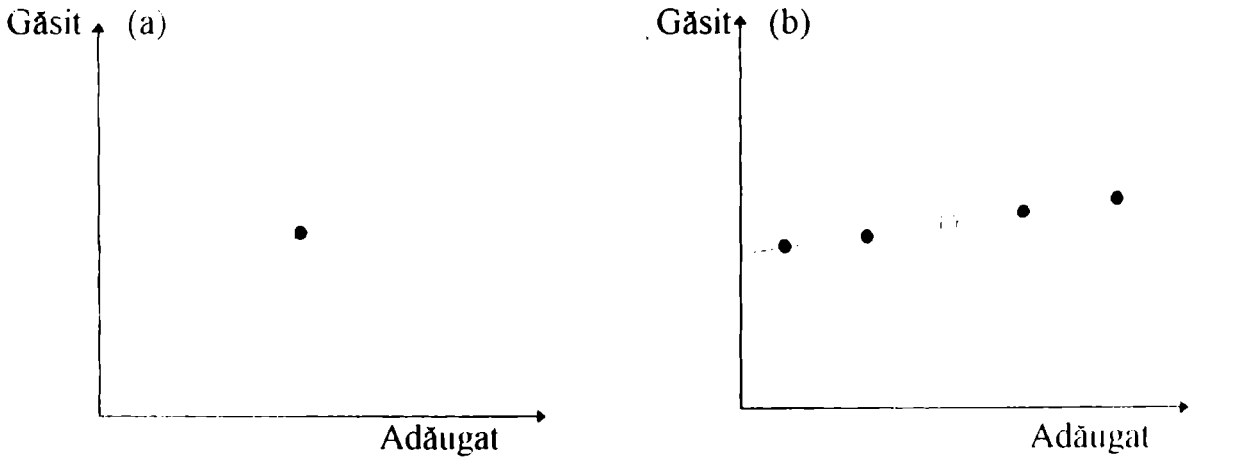


Figura 3.29.- Semnificaţia vitezelor de regăsire: (a) la o singură concentraţie; (b) la mai multe concentraţii [70].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste serii experimentale rezultă din valoarea de regăsire pentru fiecare concentraţie a domeniului de lucru care poate fi utilizat pentru a corecta rezultatele finale. Exemplul care urmează dă, de asemenea, o evaluare pentru determinarea *aluminiului din* gluconatul de calciu. Procedura se bazează pe măsurarea absorbţiei atomice când se foloseşte un cuptor de grafit şi intenţionează să demonstreze ce deviaţii trebuie luate în considerare atunci când se foloseşte calibrarea directă cu o soluţie de Triton.

Date primare se găsesc în tabelul 3.8. iar evaluarea datelor numerice în tabelul 3.9. În tabelul 3.8. sunt prezentate concentraţiile şi semnalele pentru calibrare şi în următoarele două coloane concentraţiile şi semnalele pentru matricea liberă de analit.

Tabelul 3.8. Date pentru determinarea regăsirii [70]

x - regăsire, μg L^{-1}	x - regăsire, μg L^{-1}	Viteza de regăsire, %	Regăsirea, μg L^{-1}
0,0	-1,50816661		-1,423464586
0,0	-2,002261757		-1,423464586
2,5	0,962309117	38,49236467	1,152812775
2,5	0,303515589	12,14062358	1,152812775
5,0	4,585673518	91,71347035	3,729090136
5,0	3,432784845	68,65569689	3,729090136
10,0	9,361926592	93,61926592	8,881644859
10,0	9,19722821	91,97622821	8,881644859
20,0	19,73792465	98,68962324	19,1867543
20,0	19,73792465	98,68962324	19,1867543
40,0	38,84293694	97,10734236	39,79697319
40,0	39,9958562	99,98956404	39,79697319

Aceste date sunt acum evaluate într-o manieră potrivită; o regăsire determină relaţia dintre analitul adăugat şi cel găsit; apoi această informaţie este comparată cu valoarea urmărită. Dacă rezultatele sunt în concordanţă cu valorile urmărite, atunci curba trebuie să aibă pantă egală cu 1,00 (incluzând variaţiile statistice şi intersecţia în origine). Aceasta poate fi verificată printr-un test statistic. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9. sintetizează toate rezultatele relevante ale studiilor de redresare. Rotunjirea cifrelor semnificative poate fi neglijată pentru că pe de o parte acestea sunt rezultate intermediare şi pe de altă parte, semnificaţia este susţinută explicit de statistici.

Această evaluare relevă o redresare insuficientă, în special în domeniul concentraţiilor scăzute. Nomenclatura folosită este conformă standardelor DIN 32645 şi DIN 38402. În acest caz, o reprezentare grafică în evaluarea datelor este foarte sugestivă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.9. Evaluarea statistică a regăsirii [70]

Calibrarea funcției de gradul I; (y=a+bx)		
panta		1,030510994 μg L^{-1}
CI (panta)	1,001587726	1,059434163 μg L^{-1}
(intersecția)		-1,423464586 μg L^{-1}
CI (intersecția)	-1,968579661	-0,878349511 μg L^{-1}
valoarea medie (x)		12,91666667 μg L^{-1}
valoarea medie (y)		11,88730178 μg L^{-1}
deviația standard reziduală		0,617161098 μg L^{-1}
deviația standard a procedurii		0,598888446 μg L^{-1}
deviația standard relativă a procedurii		4,636555711 μg L^{-1}
t-valoarea (95%)		2,228139288 μg L^{-1}
Q_x		2260,416667 μg L^{-1}
Controlul precizie analitice		
deviația standard (cal)		0,50842065
comparația F		1,473501975
criteriu, valoare F (99 %)		4,849141533
Teste pentru deviații sistematice		
Atenție: deviația sistematică constantă		
Atenție: deviația sistematică proporțională		

Dacă este evident din fig. 3.30. că precizia este destul de bună redresarea este insuficientă în domeniul concentrațiilor joase. Astfel, o calibrare directă fără luarea în considerare a matricei nu poate fi utilizată; o aplicație a metodei adiției standard poate fi utilizată cu succes.

3.13.4.4. Compararea metodelor

În timp ce procedurile în totalitate noi nu pot fi introduse într-un laborator fără o validare vastă, pentru schimbările şi modificările mai puțin importante, problema se reduce la a afla dacă acestea vor influența toate datele şi prin acestea exactitatea şi precizia. Asemenea schimbări sunt raportate în special la deviațiile de la procedurile standard. O posibilitate de verificare este aceea de a utiliza pe amândouă: vechea şi noua variantă în paralel, până când este evidențiat faptul că noua variantă nu este inferioară celei utilizate curent. O verificare simplă o constituie testul T. Aici, pentru fiecare probă (K) supusă ambelor proceduri, diferența este calculată din rezultatele obținute prin metoda originală (indice i) şi varianta acesteia (j). Pentru proba K, este calculată deviația standard şi media acesteia pentru toate diferențele, $\Delta x_{ijk}=x_{ik}-x_{jk}$, valoarea 0,0 trebuie să fie inclusă. Dacă nu, este dovedită o diferență.

Precizia ambelor metode trebuie să fie verificată prin testul F, astfel se poate întâmpla aparenta corespondență să fie însoțită de o determinare marcantă a preciziei; acest fapt poate indica că ambele proceduri nu dau date comparabile.

După studierea acestor două criterii preliminare, setul de date este verificat pentru a determina deviațiile proporționale constante printr-o regresie specială cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

presupunerea că erorile sunt asociate rezultatelor din ambele proceduri. Aceasta poate fi verificată prin aplicarea fie a unei metode de regresie ortogonală fie a unei regresii robuste.

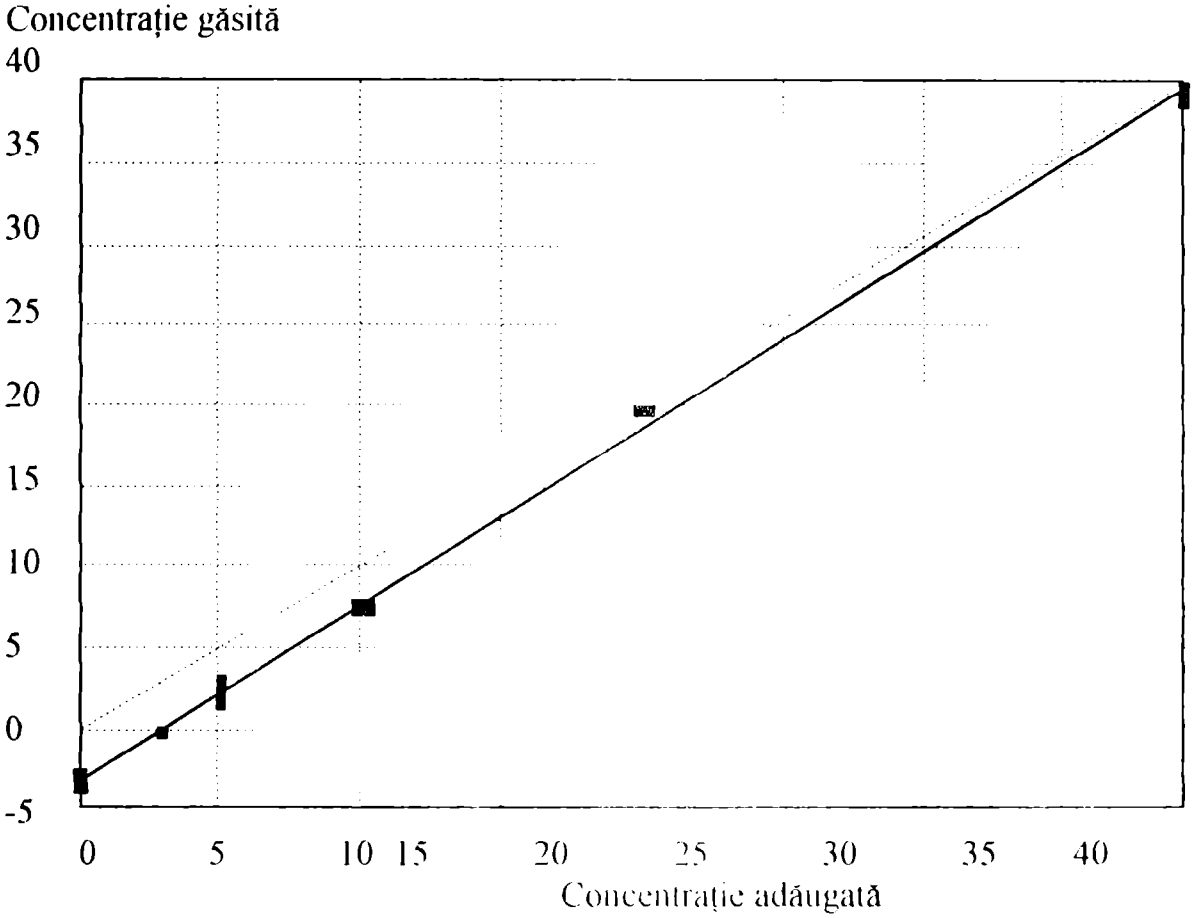


Figura 3.30.- Reprezentarea grafică a funcției de regăsire. Curba de sus: regăsirea ideală; curba de jos pentru valori măsurate direct regăsirea reală [70].

Rezultatele regresiei sunt utlizate pentru a verifica dacă survine o intersecție diferită semnificativ de zero pe o axă. Aceasta poate să ducă la concluzia existenței unei erori constante între cele două proceduri. Următorul pas care trebuie făcut este cel de a verifica dacă panta este egală sau nu cu 1,0. Deviațiile de la această pantă cu corespondența ideală (1,0) sunt denumite erori proporționale.

Ca exemplu sunt menționate aici două proceduri pentru determinarea plumbului în sânge utilizând spectrometria de absorbție atomică cu atomizare în cuptor de grafit. Așa cum este ilustrat în fig. 3.31., în acest caz, regresia ortogonală și regresia robustă conducând la rezultate foarte similare. În prezența martorilor, de exemplu, proba care prezintă un rezultat excesiv de mic sau de mare utilizând una dintre cele două metode, de preferință trebuie să fie date de regresia robustă.

Ambele evaluări indică - așa cum se arată prin tabelul 3.10 - că proceduri diferite nu sunt identice. Valorile medii sunt diferite și acestea sunt deviații sistematice proporționale recunoscute prin pantele și intervalele lor de încredere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Regresia ortogonală:

Panta 0,6159; CI (panta): 0,550; 0,682; intersecția: 1,90

Regresie robustă:

Panta 0.6025; CI (panta): 0,536, 0,680; intersecția 2,227; CI (intersecția): -0,690, 4,424.

În general, trebuie avut grijă ca aceste studii de comparare să nu fie bazate pe un număr mic de probe. Un minim de 12-24 probe sunt necesare pentru că altfel pericolul de a nu putea recunoaşte diferenţele poate fi foarte mare.

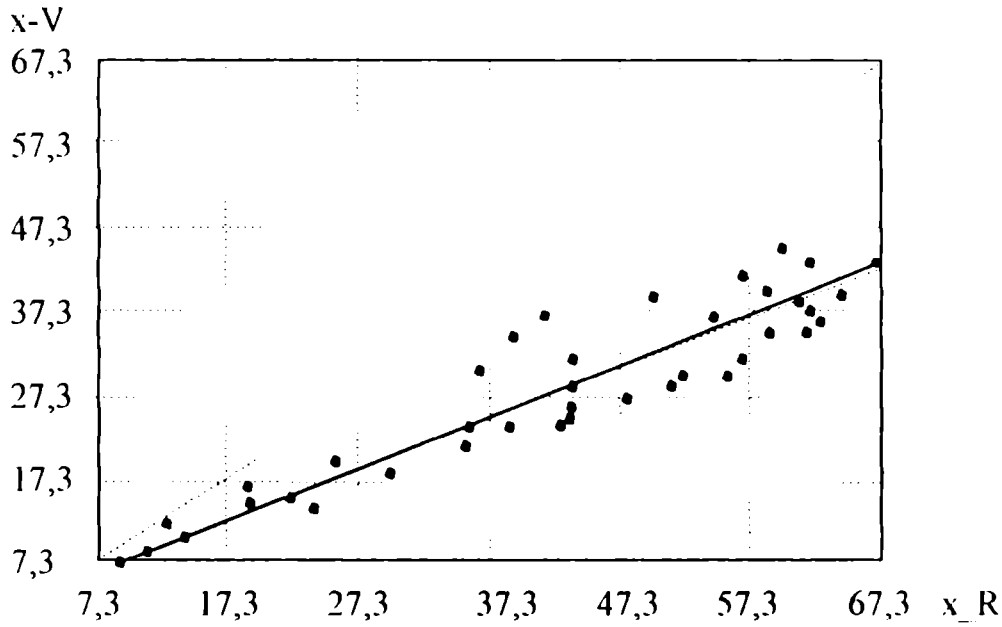


Figura 3.31.- Compararea metodelor - Determinarea plumbului din sânge.

• valori găsite — regresia ortogonală

valori prevăzute regresie robustă

3.13.4.5. Rezistenţa

Rezistenţa unei metode este un criteriu care capătă din ce în ce mai multă importanţă pentru analizele de rutină. Pe scurt, rezistenţa înseamnă că şi calitatea datelor este independentă de micile variaţii de operare ale procedurii. Rezistenţa este esenţială pentru fiecare procedură, indiferent dacă este aplicată în analize calitative şi cantitative [76].

Rezistenţa poate fi determinată pe două căi diferite:

1) printr-un studiu interlaborator cu un număr suficient de mare de laboratoare participante (≥8) urmând una şi aceeaşi procedură, variaţii aleatoare vor surveni întotdeauna în operarea lor.

2) într-un laborator, urmând o serie de experimente bine planificate, modificând cei mai importanţi parametrii experimentali, fără predeterminarea limitelor de toleranţă şi apoi studierea efectelor asupra rezultatelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.10. Rezultatele evaluării statistice [70]

Regresia ortogonală		Regresie robustă		
Valoarea medie (x-R)	42,9833333	Panta		0,602537
Valoarea medie (x-V)	28,3761905	CI(b_rob)	0,536	0,68
Deviația standard (x-R)	17,2962412	Intersecția		2,2269556
Deviația standard (x-V)	10,6537709	CI (a_rob)	0,690	4,424
Diferența (medie)	-14,6071430	Testul Cusum		
Panta	0,61595874	Cusum(i, max)		4
Intersecția	1,90023077	Valoarea critică (95 %)		8,81380735
Deviația standard (diferența)	8,14036593	Dependența liniară		
Eroarea întâmplătoare relativă (%)	18,938424			
Eroarea sistematică constantă relativă (%)	-33,983271			
Eroarea proporțională relativă	38,4041263			
Coeficientul de corelație	0,93991664			
Varianța reziduală	2,64309752			
Criteriul de valori T (95 % N-2 df)	2,02107458			
Panta varianței	0,03244857			
CI (panta) 0,55037775	0,68153973			
Alarmă: deviația sistematică proporțională				
a valorilor T (în comparație cu media)	-11,629097			
Valoarea T critică (95% N-1 df)	2,01954208			
Alarmă: diferență semnificativă între medii				

Bineînțeles, cazul (1) implică mai multă cheltuială. Aceasta nu va fi întotdeauna posibilă şi de aceea cu ceva timp în urmă AOAC a propus o metodologie care să fie folosită în cazul 2 care este foarte eficientă deoarece este operabilă cu un minim de probe. Această metodologie se găseşte în ghidurile foarte moderne. Ideea de bază constă în faptul că printr-o planificare experimentată foarte eficientă, aproximativ acelaşi număr de experimente trebuie să fie realizat pentru că sunt factori potenţiali. În practică, aceasta înseamnă efectuarea a 8 experimente pentru 7 factori, 12 experimente pentru 8-11 factori, 16 experimente pentru 12-15 factori şi aşa mai departe. Dacă sunt studiate şi efectele neliniare, numărul de experimente creşte corespunzător.

Procedeele de studiu ale rezistenței sunt următoarele:

1. definirea acelor variabile (factori) care influențează probabil cel mai mult rezultatul;
2. pentru fiecare din aceste variabile definite maximul toleranțelor a fost luat în considerare pentru munca de rutină;
3. schițarea unui plan experimental adecvat;
4. executarea şi evaluarea experimentelor astfel încât să se determine factorii de influență;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. se iau măsuri pentru menținerea între valori țintă cât și pentru optimizarea suplimentară a procedurii cu scopul reducerii influenței variabilelor corespunzătoare.

În momentul acesta, este dat un exemplu din cromatografia de lichide: determinarea unei substanțe farmaceutice importante după separarea sa de unele impurități; interesul suplimentar este atribuit cuantificării acestor impurități.

Separarea HPLC este realizată printr-o eluție cu gradient la pH = 7,0 în acetonitril. În primele două coloane ale tabelului 3.11. sunt listați parametrii de interes și valorile lor normale ("condiții reale") de lucru.

Toleranțele maxime pentru care se așteaptă o operare stabilă a procedurii este prezentată în următoarele două coloane - se observă existența a opt factori. Astfel, un număr de 12 încercări va fi suficient. Aici este utilizată o cale complet nesemnificativă de 16 analize. Aceste probe sunt listate în tabelul 3.12. Scoțând în evidență pentru un experiment total echilibrat cu exact 8 încercări peste limită (+1) și 8 încercări sub limită (-1) pentru fiecare factor. Aceasta, natural, rezultă în statisticile foarte bune când se compară două condiții extreme. Astfel, prima analiză este realizată utilizând condițiile "-1" pentru toți parametrii: concentrația inițială a MeCN 0,0 %; concentrația finală a MeCN 18 %, soluție tampon 0,05 mol L^{-1}, pH 6,80, viteza de curgere 1,3 mL min^{-1}, 30°C, lungimea de undă de detecție λ 225 nm, și un volum de injecție de 5 µL.

Tabelul 3.11. Condiții cromatografice [70]

Parametrul	Condiții reale	limita minimă	limita maximă
faza mobilă: acetonitril (96 %)	de la 1 la 20	0 la 18	2 la 22
capacitatea de tamponare (mol L^{-1})	0,1	0,05	0,15
valoarea pH-ului	7,0	6,80	7,20
viteza de curgere	1,5	1,30	1,70
temperatura (°C)	35,0	30,0	40,0
detecția la (nm)	230,0	225,0	235,0
volumul injectat (µL)	5,0	5,0	15,0

Caracterul echilibrat al planului experimental este demonstrat în plus prin faptul că toate efectele pot fi estimate independent. Această caracteristică nu este evidentă deoarece ea este bazată pe ortogonalitatea planului de studiu. De aceea, nu este recomandabil să se redacteze un asemenea studiu, dar trebuie să se recurgă la soluții software atestate. Acest lucru are avantajul unei posibile evaluări computerizate a datelor. Acum, conducerea laboratorului este nevoită să efectueze experimentele exact în concordanță cu acest plan și să determine caracteristicile cele mai importante ale sistemului în diverse condiții. Determinarea cromatografică este în strânsă legătură cu rezoluția componentelor individuale. Cromatograma obținută în condiții normale este prezentată în fig. 3.32. [70].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.12. Plan de studiu pentru 8 factori şi 14 analize.

Nr	Factorul								
	A	B	C	D	E	F	G	H	rezoluţia
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	4,6
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	9,5
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	4,7
4	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	7,5
5	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	5,6
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	9,7
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1,1
8	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	8,5
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	5,3
10	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	9,5
11	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	2,1
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	7,1
13	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	5,4
14	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	7,7
15	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1,3
16	1	1	1	1	1	1	1	1	6,7

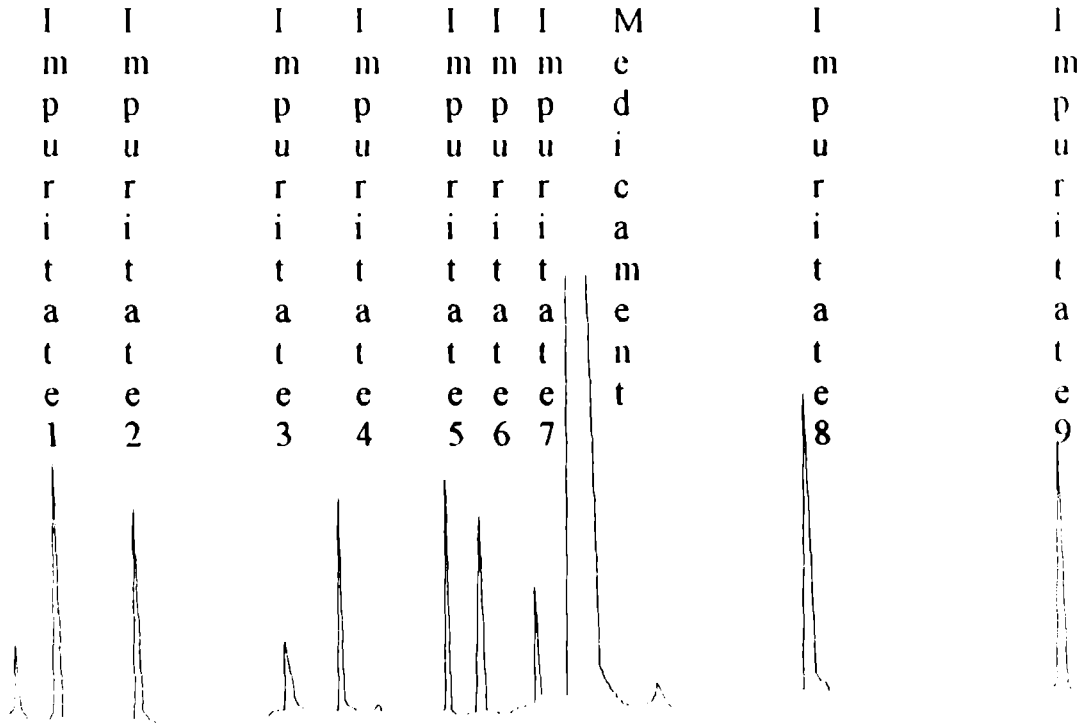


Figura 3.32. - Cromatogramă obţinută în condiţii normale.

Presupunând o separare critică între "impuritatea 3" şi "impuritatea 4", atunci rezultatul studiilor de rezistenţă va indica factorii care influenţează această separare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezoluția acestor două picuri este ilustrată în ultima coloană a tabelului 3.12. Evaluarea este condusă acum de evaluarea diferenței (medii) de rezoluție pentru nivelul "+" și nivelul "-", epxerimentate pentru fiecare factor [70]. Efectul factorului B (*concentrația finală de acetonitril*) se calculează din:

(-4,6-9,5+4,7+7,5-5,6-9,7+1,1+8,5-5,3-9,5+2,1+7,1-5,4-7,7+1,3+6,7)/8=-0,70

Rezultatul total al acestor serii arată toate influențele asupra rezoluției "impurității 3" și "impurității 4":

molaritatea"4,5779±0,380886

$MeCN_{inițial}$=-0,472091±0,380886

viteza de curgere=0,602909±0,380886

volumul de injecție=q,04655±0,380886

pH=-2,22209±0,380886

$MeCN_{final}$=-0,69709±0,380886

temperatura=-0,597091±0,380886

lungimea de undă=0,402909±0,380886

Aceste figuri stabilesc că rezoluția fie crește (valori pozitive), fie scade (valori negative) cu creșterea factorului de corespondență de la limita de toleranță minimă (-1) la cea maximă (+1). Valorile ± sunt abateri standard. Această evaluare arată că rezoluția cromatografică este critică în ceea ce privește molaritatea soluției tampon și *pH-ul* său din cauză că acești doi factori au un efect predeterminant. Probabil, în acest caz, o rezoluție satisfăcătoare poate fi realizată doar dacă se respectă strict valorile țintă pentru cei doi parametrii. Totuși, pentru alți factori (gradient, temperatură, debit, lungime de undă) toleranțele sunt absolut acceptabile.

Desigur, în practică urmează încă o evaluare a influențelor asupra rezoluției altor perechi de substanțe. Din cauză că se realizează analog, nu vor fi date detalii. Nu este nevoie de alte experimente deoarece toate caracteristicile unei separări pot fi observate simultan. De aceea, un studiu de rezistență nu cere cheltuieli speciale: 16 experimente suplimentare sunt suficiente pentru obținerea tuturor informațiilor legate de rezistență.

Totuși, dacă rezultatele scot în evidență că metoda nu este suficient de robustă pentru practică, atunci trebuie adoptată o metodă de optimizare suplimentară cu privire la compatibilitatea practică. Acest lucru este mai puțin costisitor decât dacă s-ar accepta eșecuri pe timpul producției (aplicația de rutină a metodei).

În concluzie, nici o metodă nu poate fi aplicată de un laborator fără ca pentru aceasta să nu se fi realizat o validare pertinentă. Elementele validării, prezentate în această secțiune, trebuie să asigure că, prin aderarea la reglementările relevante ale asigurării calității, laboratorul obține date bine definite în ceea ce privește precizia și acuratețea. Aceasta presupune că fiecare laborator nu-și validează numai procedurile proprii și poate să și demonstreze, prin rezultate, propria competență cu privire la aplicarea procedurilor standard. În particular, aceasta cere o revalidare regulamentară care trebuie realizată într-un mod flexibil, funcție de circumstanțele specifice. O atenție specială trebuie acordată rezultatelor variantelor procedurilor (aparent puțin diferite) astfel încât să fie sigur că rezultatele obținute, fie prin proceduri standard, nu diferă unele de altele. Pe de altă parte, precizia variantei de procedură este criteriul cel

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai important pentru acceptarea sa. Un laborator acreditat conform EN 45001 trebuie să fie întotdeauna în situația de a proba criteriile menționate în documentație.

3.13.5. Validarea echipamentului analitic

Funcționarea adecvată și performanțele echipamentului folosit în laboratorul analitic joacă un rol important în vederea asigurării acurateței și fiabilității datelor analitice. Ca urmare, echipamentul analitic trebuie selectat, proiectat, instalat și operat corespunzător iar funcționarea corectă și performanțele sale trebuie verificate înainte și în timpul operării [77].

Definiția validării (unui computer, instrument computerizat sau echipament) ar trebui să conțină elemente cum ar fi verificarea datelor în ceea ce privește corectitudinea și concordanța cu standardele aplicabile, reguli și convenții. Referitor la echipament, validarea înseamnă verificarea corectitudinii performanței.

În conformitate cu standardele și normele în vigoare echipamentul utilizat trebuie să fie corespunzător scopului propus. De aceea, scopul funcției instrumentului trebuie să fie precis definit în termenii a ceea ce trebuie făcut pentru procedura de validare [78].

3.13.5.1. Testarea echipamentelor noi

O ipoteză existentă în rândurile personalului laboratoarelor este aceea că toate instrumentele obținute de la producători renumiți sau procurate prin intermediari renumiți sunt deja testate complet și că instrumentele vor confirma specificațiile indicate, când ajung la destinație. Această presupunere este greșită. Destul de des, producătorii testează un set limitat de specificații pentru fiecare instrument în parte sau testează doar un anumit procent din instrumentele pe care le livrează. Când fabricanții livrează certificate pentru teste de validare cu fiecare instrument în parte, acestea asigură că instrumentele au trecut prin teste performante înainte de livrare și că aceste teste, când sunt repetate la instalare, pot da aceleași rezultate [79]. Producătorii trebuie, de asemenea, să publice proceduri de operare standard, care explică, de exemplu, cum trebuie realizat testul, dacă hardware-ul corespunde specificațiilor (cum să calibrezi unitatea optică a detectorului UV pentru măsurări de lungimi de undă de precizie, cum să se verifice reproductibilitatea volumului de injecție al sistemului de sampling și cum să se verifice precizia fluxului în pompă). De asemenea, aceleași proceduri de operare standard trebuie să precizeze ce operații trebuie efectuate dacă specificațiile nu sunt îndeplinite.

Este necesar ca fabricanții să asigure servicii de verificare a performanțelor la fața locului și să verifice performanțele instrumentelor după o utilizare îndelungată sau reparații capitale [79].

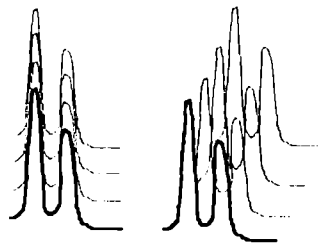
3.13.5.2. Echipament pentru HPLC

HPLC s-a impus ca un instrument analitic general acceptat, cu un domeniu foarte larg al posibilităților de separare. Această metodă este utilizată în special în industria farmaceutică, chimică și alimentară și de curând în analize de mediu. Utilizarea HPLC în studiile farmaceutice de stabilitate s-a extins în ultimii 10 ani și a făcut din această tehnică metoda preferată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

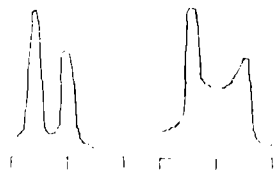
Maldener, Furman şi Layloff au arătat în ce mod trebuie testate sistemele şi modulele HPLC. Testele instrumentelor HPLC trebuie astfel concepute încât aparatul să poată fi verificat fără ca metoda specifică sau coloana să sufere vreo influenţă. Părţile componente ale HPLC pot fi testate separat - pompa, injectorul, coloana, detectorul (validare modulară) - la fel ca şi întregul sistem (validare holistică) [79].

Pompa determină acurateţea şi repetabilitatea fluxului pe termen scurt sau lung care influenţează timpul de retenţie şi repetabilitatea ariei picului. Precizia compoziţiei şi gradientului vor influenţa timpul de retenţie şi reproductibilitatea înălţimii picului.

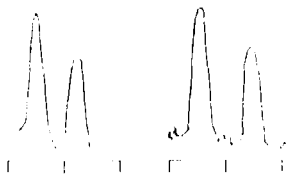


Cel mai important criteriu de performanţă pentru *injector* este precizia volumului de injecţie.

Stabilitatea *temperaturii* în compartimentul coloanei este importantă pentru selectivitate şi reproductibilitate.



Detectorul poate fi caracterizat prin linia de bază a zgomotului şi acurateţea lungimii de undă.

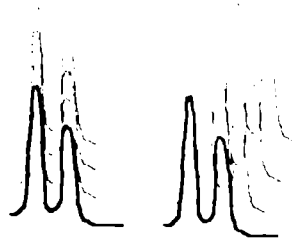
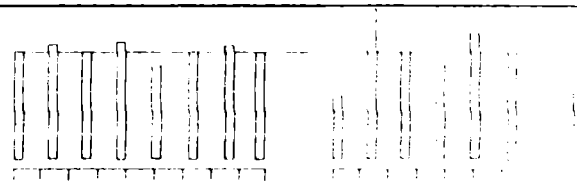
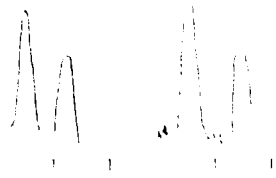


Validarea unui sistem include, de obicei, un test de precizie al ariilor sau înăţimii picurilor şi timpilor de retenţie [79].

3.13.5.3. Echipamentul pentru electroforeza capilară

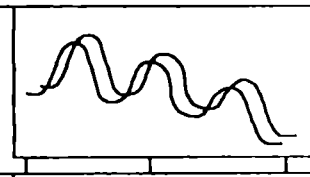
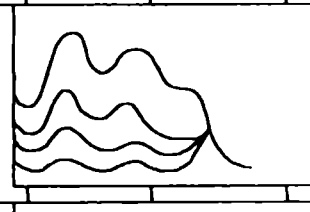
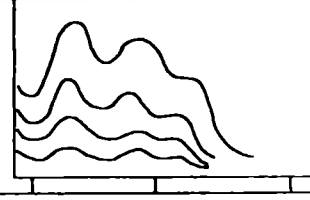
Electroforeza capilară este încă o tehnică relativ nouă. Deşi dominantă în cercetarea fundamentală şi aplicată în dezvoltarea produsului, se constată o tendinţă de dezvoltare a metodei şi pentru controlul calităţii. Testele instrumentelor CE trebuie concepute astfel încât instrumentul să poată fi verificat fără ca metoda specifică sau capilarul să sufere vreo influenţă. Trebuie testate atât părţile componente ale sistemului CE - sursa de alimentare, injectorul, termostatul capilar şi detectorul - cât şi întregul sistem [79].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sursa de alimentare influenţează fluxul electroosmotic şi astfel repetabilitatea timpului de migrare pe termen lung şi scurt; specificaţiile pentru precizia tensiunii, intensităţii şi puterii trebuie respectate.	
Cel mai important criteriu de performanţă pentru *injector* este precizia şi volumul de injecţie.	
Stabilitatea *temperaturii* termostatului capilar este importantă pentru selectivitate şi reproductibilitate.	
Detectorul poate fi caracterizat prin linia de bază a zgomotului şi acurateţii lărgimii picului	

3.13.5.4. Echipamentul pentru spectrometria UV-VIS

Testele spectrofotometrului trebuie astfel concepute încât instrumentul să poată fi verificat fără ca metoda să sufere vreo influenţă. În timp ce instrumentele optice convenţionale pot cere revalidări frecvente datorită faptului că au multe părţi mobile, spectrofotometrele cu sistem de diode fără părţi mobile s-au dovedit a fi extrem de reproductibile şi stabile pe termen scurt (ore, zile) cât şi pe termen lung (luni, ani). Este recomandabil revalidarea instrumentului înaintea executării validării metodei [79].

Cel mai important criteriu de performanţă pentru a distinge spectre diferite este acurateţea lungimii de undă.	
Acurateţea fotometrică şi lumina difuză influenţează liniaritatea răspunsului în relaţia concentraţiei şi, mai departe, acurateţea cuantificării.	
Zgomotul şi netezirea de fond limitează domeniul de cuantificare.	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

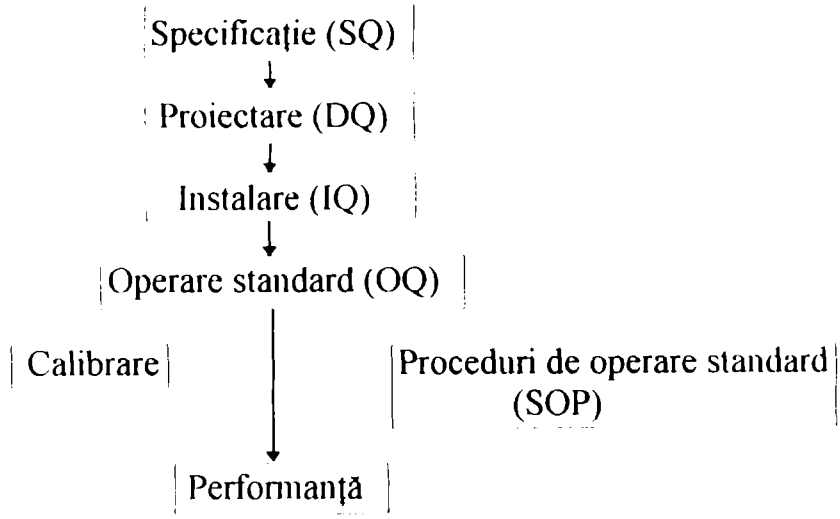
Compatibilitatea sistemului aşa cum s-a definit pentru sistemele de separare, nu este aplicabilă sistemelor spectrometrice şi, ca atare, testele de compatibilitate a sistemului specific spectrometric nu au fost definite [79].

3.13.3.5. Echipamentul pentru spectrometria de absorbţie atomică în vizbil şi ultraviolet

Programul SOLAAR Validator pentru spectrometrele de absorbţie atomică constituie o noutate în gama produselor ATI Unicam şi este esenţial în activitatea de laborator de performanţă şi în controlul mediului asigurând compatibilitatea între sistemul analizat şi metoda de lucru. SOLAAR Validator informează cu precizie asupra stabilizării aparatului la valorile standard ale parametrilor interni, asigurând astfel controlul spectrometrului pe durata funcţionării. Testele de validare şi procedurile sunt în aşa fel concepute încât să asigure compatibilitatea între spectrometrie şi metoda de lucru.

Procesul de validare în concepţia programului SOLAAR Validator, implică câteva etape bine definite, unele fiind destinate construcţiei sistemului, iar altele utilizatorului, şi se mai numesc şi proceduri: specificaţie (SQ), proiectare (DQ), instalare (IQ), operare (OQ), performanţă (PQ) (Q=calificare)

Sistemul generic de validare ATI Unicam, a cărui schemă de derulare este prevăzută mai jos:



presupune următoarele:

-pregătirea spectrometrului pentru scopul propus;

-stabileşte criteriile structurale de performanţă;

-stabileşte standardele şi modul de lucru;

-evidenţa scrisă a aplicării şi a informaţiei obţinute.

Sistemul generic de validare presupune validarea următoarelor operaţii:

(1) instalare (verifică dacă sistemul definit corespunde cerinţelor clientului);

(2) operare (verifică dacă sistemul operează şi dacă este asigurat un minim de performanţă stabilită de constructorul instrumentului);

(3) performanţe (verifică dacă sistemul realizează funcţia analitică de bază prin controlul asupra criteriilor de performanţă stabilite de constructor)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* Sistemul pentru validarea instalării asigură:

-verificarea instalării corecte la nivelul de operare de bază;

-preinstalarea;

-distribuirea;

-siguranța;

-instalarea spectrometrului;

-interconexiuni între sistem şi service;

-foaia completă de integrare a testelor;

* Sistemul pentru validarea operării cu aparate asigură:

-verificarea dacă spectrometrul operează în condițiile minime de performanță prevăzute de producători;

-testarea scurgerilor de gaze se face pentru operarea FAAS (spectrometria de absorbție atomică cu atomizare în flacără), unde nu sunt admise scurgeri de gaze şi după aceea se confirmă că aparatul poate opera în siguranță;

-precizia selectării lungimii de undă se realizează cu ajutorul lămpii cu catod cavitar Ca/Mg ca etalon primar care confirmă că spectrometrul poate selecta un pic din trei linii distincte de emisie produse de lampă:

Precizia lungimii de undă este

Mg	λ=285,2±0,2 nm
Ca	λ=422,7±0,2 nm
Ca	λ=845,4±0,2 nm

-stabilitatea fotometrică este asigurată prin folosirea unei lămpi cu catod cavitar Ca/Mg care confirmă stabilitatea măsurărilor de absorbanță cu o specificație internă pentru Ca (λ=422,7 nm); semnalul obținut variază între ±0,010 AU (unități de absorbanță) după mai mult de 15 minute.

-sensibilitatea fotometrică se verifică prin efectuarea de măsurări de absorbanțe cu o serie de filtre de densitate neutră (Nichel HCL 540,0 nm) şi se verifică față de specificațiile minime.

*Sistemul de validare a performanțelor

-verifică performanța analitică;

-sensibilitatea analitică;

-precizia analitică;

-absorbanța blancului;

-regăsirea analitului;

-Ni (Aer/Acetilenă), Cr (N_2O/Acetilenă), Mn (GFAA-atomizare în cuptor de grafit)

-foaia de înregistrare a testului.

Prin urmare, acest sistem verifică dacă spectrometrul poate executa analize curente în condiții FAAS sau GFAAS pe probe lichide reale şi confirmă faptul că performanțele analitice sunt în acord cu specificațiile constructorului.

Pentru aceasta se efectuează trei teste:

Test 1:	FAAS (aer/acetilenă):	determinare Ni
Test 2:	FAAS (N_2O/acetilenă):	determinare Cr
Test 3:	GFAAS:	determinare Mn

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fiecare test este însoţit de documentaţia completă în care este inclusă testarea sistemului, optimizarea şi parametrii la care se testează instrumentul. Realizarea acestor teste se face folosind Kituri furnizate de producător şi un asemenea Kit *conţine*:

Kitul pentru FAAS	Cartea instrumentului
	Lampa cu catod cavitar Ca/Mg
	Lampa cu catod cavitar Ni/Cr/Mn;
	Etaloane certificate: Ni, Cr
	Apă tip ASTM (solvent şi blanc)
Kitul pentru GFAAS	Cartea instrumentului
	Lampa cu catod cavitar Ca/Mg
	Lampa cu catod cavitar Ni/Cr/Mn;
	Etaloane certificate: Mn
	Apă tip ASTM (solvent şi blanc)
	Cuve tratate termic.

3.13.6. Validarea instrumentelor computerizate

Problema validării şi/sau calificării instrumentelor de laborator pare a fi omisă în standardele generale şi în normele de asigurare a calităţii, cum ar fi ISO 9000 şi standardele echivalente EN 29000 şi ISDO/IEC Ghid 25 sau standardele EN 45000. Aceste standarde, scrise în termeni generali, nu intră în detalii în ceea ce priveşte instrumentele [78, 80].

În publicaţiile OECD şi în documentele pentru laboratoarele chimice se regăsesc recomandări mai detaliate referitoare la echipamentul de laborator. Totuşi, validarea metodelor (sau a procedurilor de testare) şi, într-o anumită măsură, sistemele computerizate sunt luate în considerare, în principal, în aceste standarde. Este, de asemenea, cunoscut că pentru testarea conform cerinţelor metodei validate este nevoie de un instrument (sau echipament) validat, care să fie disponibil. De aceea, cel puţin două din cele mai importante elemente trebuie să fie validate în fiecare laborator:

- o procedură de operare standard, de testare sau o metodă de măsurare;
- un dispozitiv de măsurare sau instrument de măsurare.

Problema este de importanţă crucială pentru fiecare laborator acreditat, dar au fost semnalate recent aspecte neobişnuite care par să fie specifice relaţiilor ţărilor central şi est-europene cu aşa-numitele ţări vest-europene [78, 80].

Furnizorii refuză să valideze propriile produse în cazul unor plângeri ale clienţilor, dacă rezultatele validării efectuate de utilizatori sunt nefavorabile. Astfel, reputaţia standardelor ISO şi a întregului sistem de asigurare a calităţii poate fi pusă la îndoială.

Mai mult decât atât, problema validării echipamentului se pune cu tot mai mare acuitate pe măsura sofisticării instrumentului, a computerizării acestuia şi a încrederii în software-ul pentru achiziţionarea datelor, în vederea obţinerii rezultatelor finale ale analizelor şi testelor [81].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.13.6.1. Statutul actual al validării instrumentului

Termenii "validarea echipamentului" sau "validarea instrumentului" nu au apărut în cuprinsul definițiilor privind calitatea. Nu au fost incluși nici măcar în recomandările OECD, GLP, ghidul EURACHEM/WELAC sau ghidul CITAC, cu excepția validării computerelor.

În documentul OECD GLP se apreciază că aparatele folosite pentru obținerea datelor și pentru controlul factorilor de mediu trebuie să fie amplasate corespunzător și să aibă un design potrivit, precum și o capacitate adecvată. Ele trebuie inspectate, curățate, întreținute periodic, calibrate în concordanță cu procedurile standard de operare. Trebuie menținut un dosar cu aceste proceduri [78, 80]. Totuși metoda pentru a verifica "design-ul potrivit" nu a fost dată.

Ghidurile recomandă ca echipamentul de laborator să fie verificat în timpul audit-ului, în scopul determinării dacă:

- echipamentul utilizat este corespunzător scopului său;
- procedurile de calibrare a instrumentului sunt documentate, sau
- verificarea performanței instrumentului arată că acesta este corespunzător specificației.

Totuși, problema nu este numai de a asigura că echipamentul realizează parametrii din specificație dar și de a avea încredere că acesta furnizează răspunsuri valide în toate situațiile și pentru toate valorile parametrilor.

Clauzele care privesc validarea computerelor pot fi modificate și aplicate instrumentelor de laborator computerizate, de vreme ce dispozitivele de măsurare, împreună cu computerele aferente instrumentelor formează un sistem uniform. Computerul este o parte importantă și intrinsecă a procesului de măsurare: el controlează atât performanța instrumentului cât și prelucrarea datelor și trebuie să fie validat riguros, împreună cu întreg instrumentul.

Documente publicate recent au luat în considerare problema validării instrumentului "Demonstrarea compatibilității sistemului computerizat cu scopul propus este de importanță fundamentală și este considerată ca fiind validarea computerului. Procesul de validare asigură un grad înalt de certificare a faptului că sistemul computerizat îndeplinește specificațiile predeterminate." Aceasta presupune că instrumentele computerizate trebuie să fie validate asemeni calculatoarelor. În proiectul normelor EURACHEM/VAM termenii "validare" și "calificare" sunt folosiți pe scară largă și, adesea, pentru a desemna același înțeles. Întregul proces de calificare/validare a echipamentului este acoperit de mai multe etape cum ar fi: proiectarea, instalarea, operarea și codificările/validările performanței. Au fost elaborate multe cerințe și recomandări. Totuși problema modului în care sunt aplicate în practică de producători și vânzători există încă [82].

3.13.6.2. Declarațiile producătorilor asupra validării instrumentelor

Recent, majoritatea producătorilor de instrumente de laborator computerizate a realizat problematica validării echipamentului și, de obicei, declară propria responsabilitate pentru validarea instrumentului. În continuare sunt prezentate câteva exemple:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Hewlett Packard a fost, probabil, primul producător care a elaborat (1993-1994) broşuri conţinând informaţii privind validarea cromatografelor de lichide, descriind procedurile propuse pentru validare (atât hardware cât şi software). *Parametrii de validare sunt selectaţi funcţie de tipul şi scopul validării*; de exemplu, pentru fiecare coloană cromatografică se verifică numărul de talere teoretice, factorul de "coadă" al peak-ului precum şi presiunea dinaintea coloanei. În această etapă se verifică nu numai corectitudinea datelor, dar se demonstrează că echipamentul folosit pentru obţinerea datelor este potrivit pentru această sarcină. Astfel, se oferă produse validate de fabrică şi instrumente (mijloace) pentru validare la faţa locului [78].

2. Waters pretinde că este abilitat să valideze software-ul şi hardware-ul HPLC şi că specialişti în validare autorizaţi stau la dispoziţia clienţilor pentru a-i ajuta în asigurarea calităţii rezultatelor. Detalii nu au fost, totuşi, scoase la iveală.

3. Milton Roy oferă softcard-uri pentru validarea performanţei spectrofotometrelor. Programul include: acurateţea lungimilor de undă, zgomotul, transmisie 0 % şi dispozitive auxiliare (cum ar fi o imprimantă internă sau externă, dacă a fost instalată).

4. ATI Unicam Analytical Technology oferă, de asemenea, unitate GLP pentru verificarea performanţei automate, în scopul menţinerii validităţii spectrometrelor UV/VIS. Astfel, lungimea de undă şi acurateţea absorbanţei sunt verificate cu ajutorul filtrelor care sunt certificate şi corespunzătoare standardelor internaţionale. Mai mult decât atât, abaterea undei luminoase şi zgomotul sunt, de asemenea, verificate ca o componentă independentă a verificării validităţii instrumentului [78].

Este sarcina utilizatorilor să testeze orice echipament vis-a-vis de specificaţia şi validarea făcute de producător. De obicei, se consideră că dacă validarea făcută de producător nu este confirmată de rezultatele validării efectuate de utilizator, atunci forţele pieţei vor face ca instrumentele de calitate slabă să eşueze. Totuşi, în anumite cazuri, asemenea forţe ale pieţei sunt slabe sau chiar nu există. De aceea, este de aşteptat că sistemul de asigurare a calităţii să creeze reguli universale care să ajute laboratoarele acreditate la cumpărarea unor instrumente de bună calitate.
Definiţia validării computerelor, dată în îndrumarele pentru laboratoarele chimice poate fi modificată şi extinsă la instrumentele computerizate de laborator. Aceasta s-a făcut, în fapt, în recentele ghiduri ale OECD şi ale EURACHEM/VAM [82].

Gradul de validare depinde în mod necesar de folosirea precisă a inbstrumentului de laborator computerizat. De aceea, pentru fiecare instrument computerizat, utilizarea propusă trebuie să fie definită astfel încât să fie stabilit gradul de validare necesar. Parametrii de performanţă pot fi luaţi, de asemenea, în considerare pentru validarea instrumentului.

3.13.6.3. Calibrarea şi trasabilitatea

Potrivit standardelor mai importante, cerinţa esenţială pentru instrumentele de măsură de laborator este calibrarea acestora. De obicei, sunt necesare programe individuale de calibrare pentru fiecare instrument. Procedurile de calibrare a instrumentului trebuie să fie documentate şi să existe evidenţe privind calibrarea, păstrate în mod corespunzător.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Programul general pentru calibrarea instrumentelor de măsurare trebuie să asigure trasabilitatea tuturor măsurărilor, atât la nivelul standardelor naţionale cât şi internaţionale sau la nivelul materialelor de referinţă autorizate [82]. Dacă un asemenea calibrant sau material de referinţă autorizat nu este *disponibil*, trebuie selectat un material cu proprietăţi corespunzătoare şi stabil (sau preparat) de către laborator şi folosit ca material de referinţă al laboratorului.

Proiectele recente ale calificării/validării instrumentelor analitice iau în considerare problema calibrării instrumentelor ce folosesc materiale de referinţă sau standarde trasabile la nivel naţional sau standarde internaţionale şi trasabilitatea [82].

3.13.6.4. Sindromul "cutiei negre"

Este cunoscut faptul că indiferent de tipul lor, computerele suferă de sindromul "cutiei negre". De vreme ce instrumentele de laborator moderne sunt de obicei computerizate, întreg sistemul instrumentului poate fi tratat ca o "cutie neagră". O astfel de abordare poate fi corectă atâta timp cât cel mai sofisticat hardware nu poate fi văzut în interiorul instrumentului, fiind, de obicei, necunoscut operatorului. Accesul la hardware este adesea interzis de reglementările privind garanţia şi service-ul.

De aceea, clauzele referitoare la validarea computerelor pot fi aplicate instrumentelor computerizate de laborator. Instrumentele de laborator computerizate, indiferent de tipul lor, suferă sindromul "cutiei negre": un semnal este introdus la un capăt şi un răspuns apare la celălalt capăt. Deoarece nu se poate vedea ce se întâmplă în interior, trebuie să se presupună că această cutie funcţionează corect [78]. Pentru scopul validării se acceptă, de obicei, presupunerea că operaţia este corectă dacă instrumentul de laborator computerizat (computerul) produce răspunsurile aşteptate, atunci când se introduc parametri bine caracterizaţi.

Introducerea parametrilor bine caracterizaţi este asigurată prin folosirea unor materiale de referinţă autorizate. Dacă astfel de materiale nu sunt disponibile, pot fi folosite materiale de referinţă ale laboratorului. De aceea validarea instrumentului, folosind abordarea de tip "cutie neagră", poate fi considerată ca o procedură extinsă de calibrare, pentru întregul instrument, întrucât materialele de referinţă sunt folosite atât pentru calibrare cât şi pentru validarea instrumentului [78, 82].

Exemple pentru validarea cromatografelor de penetraţie prin geluri (GPC) folosind abordarea tip "cutie neagră"

Metoda cromatografiei de penetraţie prin geluri (GPC), cunoscută şi sub denumirea de cromatografie de excluziune sterică (SEC), este folosită de obicei pentru determinarea masei moleculare medii (M_x) unde indicele x desemnează numărul (n), vâscozitatea (v) sau masele medii (w) şi distribuţia masei moleculare (MWD) a polimerilor, măsurate ca indice de polidispersie M_w/M_n. Valorile exacte pentru M_x şi MWD sunt foarte importante pentru a analiza caracteristicile polimerilor şi proprietăţile lor, legate de utilizarea finală. Principiul metodei se bazează pe separarea funcţie de mărimea macromoleculelor pe un suport special preparat (de obicei un polimer sub formă de gel). De aceea mulţi parametri influenţează rezultatul final al măsurării (vezi fig. 3.33.) [81]. O operare corectă necesită un nivel ridicat de computerizare pentru calibrarea valorilor pentru masa moleculară , achiziţionarea de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

date, tratarea datelor primare (unde pot fi alese criterii variate de tratare) şi calcul final al rezultatelor (unde pot fi aplicaţi algoritmi variaţi).

	CROMATOGRAF GPC/SEC		
	Hardware	**Software**	
-soluţia de analizat -soluţii standard -soluţie conţinând materiale de referinţă (date de intrare pentru testul cutiei negre) -solvent GPC	-Prelevator de probe automat: concentraţia şi volumul probei, precizia prelevării -Pompă: debit constant şi valoarea debitului -Coloane: por (tip, granule, mărimea porilor) numărul de coloane, rezoluţia totală -Detector(i): tip (IR, UV, VIS) legături, volum mort, secvenţă de detectori multipli -Sistem de calcul cu monitor şi imprimantă	-Program de achiziţie de date -Program de calibrare (tipul polinomial de calibrare, tratarea statistică, criteriul de acceptare) -Program de testare a datelor (cromatogramă de testare primară, algoritmi) -Calcularea rezultatelor (M_n, M_v, M_w etc., M_w/M_n etc. algoritmi, constante Mark - Houwink pentru M_v)	Rezultate: -curbe de calibrare -masă moleculară medie:M_n, M_v, M_w, etc. -polidispersia M_w/M_n, etc. -cromatograme (normalizate)

Figura 3.33. Cutia neagră a cromatografului GPC

Conceptul cutiei negre a fost folosit pentru validarea instrumentelor computerizate-cromatografele GPC Water (cazul a) şi Shimadzu (cazul b). Validarea a fost realizată de utilizator, folosindu-se acelaşi polimer standard PS DOW/683, în ambele cazuri [78, 81].

Cazul a. Rezultatele pentru Waters 150 CV GPC: detector dublu (detector IR şi detector cu un singur capilar VISC), temperatura 40°C, solvent tetrahidrofuran.

Date de intrare
(Material de referinţă standard PS DOW 1683)
M_n=1000000±2000 (2 %)
M_v nu a fost dat
M_w=250000±3000 (1 %)
M_w/M_n=2,50
η =84,90 cm^3/g la 30 °C calibrare

K= 1,65 10^{-2} cm^3/g
a= 0,703

Date de ieşire
(Rezultate):
M_n=115720 (16 %)
M_v=247760
M_w=261385 (5 %)
M_w/M_n=2,26 (-10%)
η=101,0 cm^3/g (19 %) măsurat folosind VISC
K=0,68 10^{-2} cm^3/g (-61 %)
a=0,778 (11 %)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De notat că (η) este vâscozitatea intrinsecă ce poate fi măsurată utilizând un detector VISC Waters. K şi a sunt constante ale ecuaţiei Mark-Houwink (mărimea erorilor este trecută în paranteze) [78, 81].

S-a descoperit că datele de ieşire nu sunt comparabile cu valorile standard.

În particular, erorile pentru datele de ieşire privind vâscozitatea sunt extrem de mari. Valorile măsurate pentru constantele din ecuaţia Mark-Houwink nu sunt credibile (nu se potrivesc cu cele din literatura de specialitate şi nici cu datele determinate în timpul calibrării aceluiaşi instrument). Astfel, instrumentul nu este apt pentru măsurarea parametrilor de vâscozitate, aşa cum au fost specificaţi de producător, iar utilizatorul nu este satisfăcut. Mai mult decât atât, producătorul refuză să realizeze validarea instrumentului. Astfel, acesta este un exemplu de proastă fabricaţie (BMP), care contrazice declaraţiile publice ale producătorului. Investigaţiile ulterioare ale utilizatorului au relevat că hardware-ul, în mod deosebit pentru detectroul VISC, nu este potrivit. Atitudinea producătorului, ce a fost descrisă mai sus, se poate explica prin faptul că folosirea unui vâscozimetru cu un singur capilar ca detector pentru GPC, sensibil şi de încredere, a fost pusă la îndoială. Acest fapt a fost cunoscut de producător înainte ca acesta să-şi vândă produsul şi informaţia nu a fost pusă la dispoziţia utilizatorului, ca recomandare. Organul de acreditare (firma Llyod), care a furnizat certificatul de acreditare pentru Waters, a explicat că instrumentul descris mai sus a fost produs în 1992 şi nu poate fi încadrat în scopul certificatului emis în 1993. În astfel de cazuri, totuşi, trebuie făcută o evaluare retrospectivă, în concordanţă cu recomandările OECD GLP [81].

Cazul b. Rezultatele pentru Shimadzu C-R4A GPC:detector UV, temperatura 36°C, solvent tetrahidrofuran (THF)

Date de intrare (Material de referinţă standard PS DOW 1683)	Date de ieşire (Rezultate):
M_n=1000000±2000 (2 %)	M_n=97176 (-3%)
M_v nu a fost dat	
M_w=250000±3000 (1 %)	M_w=239615 (-4%)
M_w/M_n=2,50	M_w/M_n=2,47 (-1%)

De precizat că instrumentul nu a fost proiectat să măsoare parametrii vâscozimetrici; valorile erorilor sunt date în paranteze.

Potrivit validării instrumentului, făcută de acelaşi utilizator, erorile pentru valorile masei moleculare medii sunt acceptabile. Astfel, instrumentul este considerat apt pentru măsurarea caracteristicilor moleculare ale polimerului şi utilizatorul este satisfăcut. Este un exemplu de bună practică a producătorului (GMP) [68, 81].

3.13.6.5. Responsabilitatea pentru validarea instrumentului

Sunt posibile trei opţiuni: responsabilitatea privind validarea instrumentului poate fi plasată (1) la furnizor (producător sau vânzător), (2) utilizatorului sau personalului laboratorului şi (3) ambilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se pare că, din punct de vedere al scopului afacerilor, ambele părți ar trebui să fie interesate în validarea instrumentului. Desigur, producătorii sunt responsabili pentru proiectarea corespunzătoare şi, de vreme ce ei cunosc modul cum sunt construite produsele, în detaliu, ei au ştiința şi capacitatea tehnică, fiind cei mai calificați să facă acest lucru. Totuşi, producătorii trebuie recunoscuți ca fiind răspunzători, de către piață şi/sau să fie acreditați de organele abilitate recunoscute [82]. De aceea, ar trebui subliniat că în fiecare procedură de validare a instrumentelor, calitatea procesului începe cu selecția producătorilor şi vânzătorului.

Mai există părerea că acest lucru este, în mod exclusiv, treaba cumpărătorului sau utilizatorului şi că acesta trebuie să verifice echipamentul vis-a-vis de specificația producătorului şi de validarea făcută de producător (dacă astfel de rezultat există). Se crede că dacă slaba calitate a instrumentului este depistată de utilizator, forțele de piață existente şi/sau reglementările legale ar trebui să asigure ca astfel de instrumente să nu poată fi vândute. Totuşi, astfel de forțe şi/sau reglementări s-ar putea să nu existe în regiuni aflate în transformarea sistemului economic, de exemplu, țările central şi est-europene. Apoi, sistemul de asigurare a calității ar trebui să furnizeze mijloace pentru eliminarea practicii proaste de fabricație (BMP) [82].

O soluție corespunzătoare oferă Hewlett-Packard: validarea instrumentului este realizată pe baza unui sistem recent aplicat de către personalul companiei (aşa numita testare α) şi apoi, după obținerea rezultatelor testului α, validarea instrumentului este realizată într-o etapă ulterioară a implementării de către operatorii angajați, la sediul clientului (aşa numita testare β) [77, 78].

Atât fabricanții cât şi utilizatorii sunt conştienți că problemele privind validarea/calificarea instrumentului sunt în creştere. În particular, validarea instrumentelor de laborator computerizate, foarte complicate, devine foarte importantă.

Se propune ca o modalitate de abordare generală, aplicarea conceptului de "cutie neagră" şi folosirea materialelor de referință pentru etapa preliminară de validare/certificare, care poate fi realizată de utilizator.

În cazul unor rezultate negative în ceea ce priveşte validarea făcută de utilizator, trebuie realizată şi validarea mai precisă a instrumentului de către producător şi utilizator, în concordanță cu o procedură recunoscută şi, de preferință, standardizată. O astfel de procedură nu există totuşi, încă. Proiectul EURACHEM/VAM oferă o soluție.

3.13.7. Validarea soft-ului şi sistemelor de calcul

Termenii de sistem de calcul (computer) şi sistem computerizat au fost foarte bine definiți. Sistemul computerizat constă dintr-un calculator (computer) şi echipament analitic. Sistemul de calcul, la rândul său, constă dintr-un hardware, de exemplu un HP Vectra, din periferice şi soft. Soft-ul include un sistem de operare cum ar fi Microsoft, MS-DOS, Microsoft pentru Windows şi alte aplicații soft, de exemplu HPLC ChemStation. Computerul controlează echipamentul analitic, de exemplu un instrument HPLC. Când GLP (Practica bună de laborator) s-a introdus pentru prima dată, câteva companii aveau sisteme de procesare a datelor on-line [77]. Cu trecerea timpului, din ce în ce mai multe studii de calcul s-au dezvoltat şi au fost utilizate de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

organizații în studiile lor, pentru controlul și evaluarea datelor furnizate de instrumente analitice. Cu dezvoltarea computerizării a crescut și interesul pentru monitorizarea GLP a corpurilor, în sensul în care sistemele au fost concepute, dezvoltate, utilizate și controlate pentru a asigura faptul că este menținută compatibilitatea cu GLP.

3.13.7.1. Ciclul de viață al produsului de soft

De obicei, dezvoltarea soft-ului durează ani de zile și este imposibilă asigurarea unui standard de calitate corespunzător, prin simpla verificare a produsului (programului) la sfârșitul procesului său de dezvoltare.

Calitatea soft-ului poate fi asigurată după ce codul a fost scris; aceasta trebuie prevăzută și programată înainte și pe parcursul etapelor de dezvoltare a soft-ului, pe baza standardelor de dezvoltare scrise, planurilor de testare adecvate și metodelor de testare.

Calea urmată de ciclu de viață al produsului, așa cum este ilustrată în figura 3.34. a fost larg acceptată pentru sistemele computerizate pe tot parcursul ciclului lor de viață [77]. Ciclul de viață al produsului este împărțit în mai multe etape:

- stabilirea cerințelor utilizatorului și a specificațiilor funcționale;
- proiectarea și implementarea, cu codul generației și inspecția produsului;
- testarea subsistemelor;
- instalarea și calificarea sistemului înainte de a fi folosit în activități de rutină;
- monitorizarea performanțelor sistemului pe tot parcursul utilizării sale; păstrarea și înregistrarea succesiunii modificărilor.

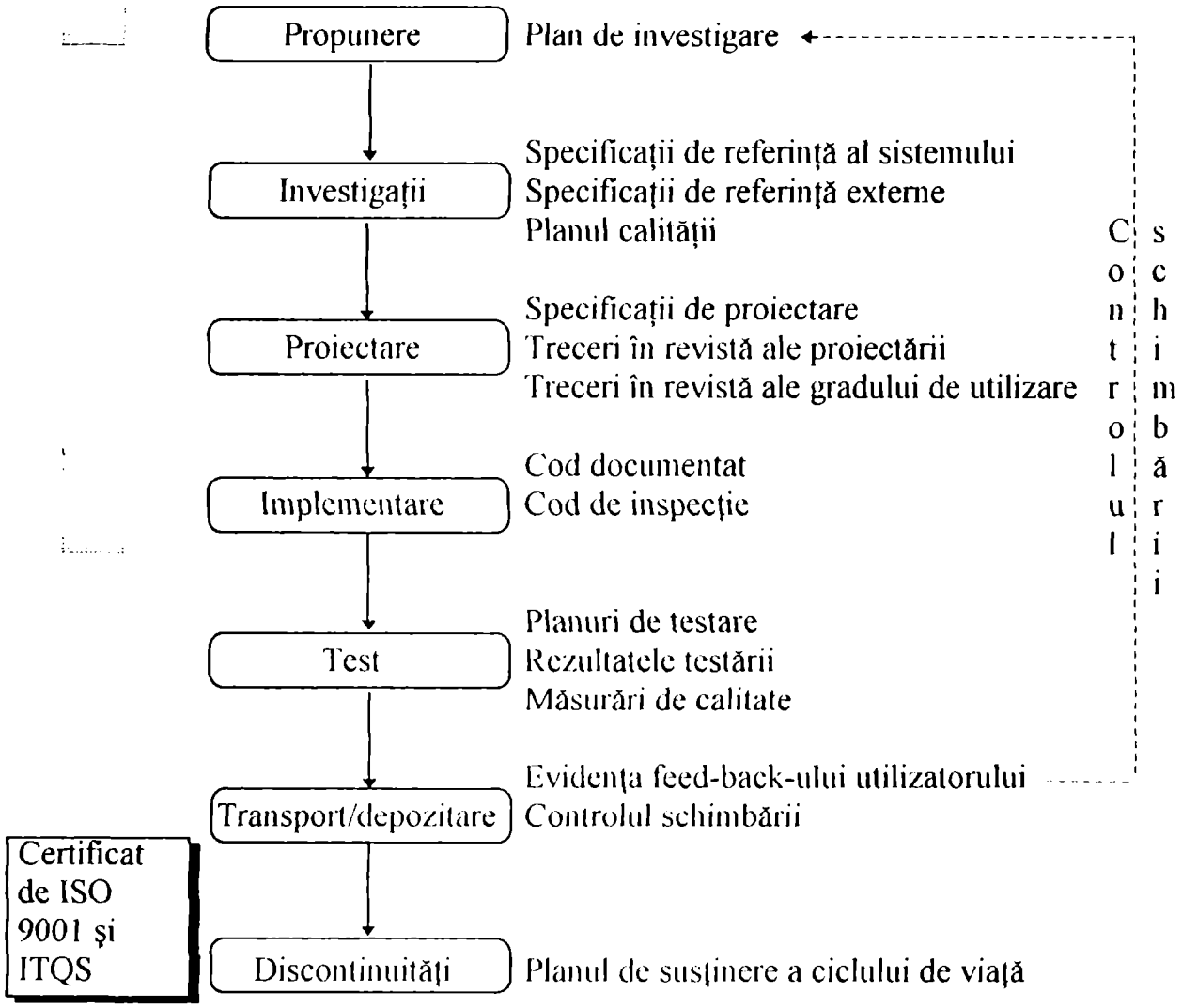
Fiecare etapă se încheie cu efectuarea unei ședințe de control. Aceasta este pregătită de conducătorul proiectului și susținută de toți membrii echipei și managerii diferitelor departamente. Membrii echipei raportează asupra activității din timpul etapei și modul în care au îndeplinit cerințele planului de dezvoltare și validare. Echipa de conducere parcurge, în continuare, lista de control și discută fiecare punct în parte pentru a determina dacă și cum au fost rezolvate problemele dezbătute [77]. Un plan de acțiune este inclus cu acordul participanților, în raportul întocmit în finalul etapei, pentru acele probleme care nu au fost încă soluționate. Dacă toate problemele sunt rezolvate, lista de control este semnată de către conducere.

a. Etapele de propuneri și investigații

Ciclul de viață al soft-ului începe cu analiza cerințelor și definiția produsului. Acestea definesc cerințele pe care produsul trebuie să le îndeplinească pentru funcționalitate, compatibilitatea cu sistemele existente, gradul de utilizare, performanță, fiabilitate și siguranță. Scopul este acela de a specifica atât problema cât și constrângerile raportate la soluții. Activitățile de planificare includ planurile de proiectare, bugetele, programările și validările, verificarea și testarea [77]. Pe timpul acestei etape, se stabilește echipa de lucru, de obicei, cuprinzând reprezentanți din sistemul de dezvoltare, de marketing, de reclamă, de asigurare a calității, chimiști fabricanți și practicanți care reprezintă utilizatorii și sunt direct implicați în dezvoltarea cerințelor funcționale precum și în elaborarea prototipului interfeței utilizatorului. Este denumit un lider al echipei de lucru care va conduce proiectul și se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

întocmeşte un caiet de sarcini care se păstrează pe parcursul întregii etape de dezvoltare.



(ITQS-Sistem de calitate, tehnologie, informţie)

Figura 34. -Modelul ciclului de viaţă al produsului [77].

Membrii echipei intervievează utilizatorii din toate domeniile de aplicaţie pentru a le descoperi necesităţile. În final, se elaborează o listă cu toate cerinţele funcţionale propuse care este evaluată de echipa de lucru [77]. De obicei, lista cuprinde prea multe cerinţe pentru a fi implementată într-un cadru de timp rezonabil, astfel încât, cerinţele sunt clasificate, după prioritate, în trei categorii: "care trebuie", "care se doresc" şi "care sunt bine de avut". Cerinţele "care trebuie" sunt considerate cele care condiţionează succesul soft-ului şi sunt întotdeauna incluse în specificaţiile finale. Cele "care se doresc" şi "cele bine de avut" sunt de mai mică importanţă şi sunt incluse doar dacă implementarea lor nu întârzie semnificativ proiectul.

Se proiectează documentul referitor la specificaţiile de referinţă externe. Documentul include o prezentare generală a scopului şi avantajelor proiectului şi o descriere detaliată a produsului din perspectiva utilizatorului. Documentul este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

revăzut de echipa de lucru. Aceasta constituie punctul de plecare în proiectarea sistemului şi, de asemenea, este bază pentru:

- documentul specificaţiilor proiectate;
- starea funcţională;
- documentul specificaţiilor funcţionale pus la dispoziţia utilizatorilor pentru a menţiona specificaţiile cerinţelor proprii, modificări operaţionale şi testări acceptate;
- documentaţia utilizatorului (de exemplu, manualul utilizatorului) [77].

Dacă este necesar sunt efectuate studii de fezabilitate. Se determină instrumentele de inginerie a soft-ului şi se proiectează procesul de realizare a acestuia.

Această etapă furnizează:

- specificaţiile de referinţă ale sistemtului (specificaţii ale cerinţelor utilizatorului);
- specificaţii de referinţă externe (specificaţii funcţionale);
- evaluarea riscului;
- planul calităţii.

b. Etapa de proiectare

În acest caz, scopul este proiectarea unei soluţii care să satisfacă în proporţie de 100 % cerinţele "care trebuie" şi să se integreze în marja de constrângere. Sunt formulate şi analizate soluţii alternative şi este aleasă cea mai bună dintre ele. Activităţile de verificare, pe timpul etapei de proiectare includ inspectarea specificaţilor de proiectare pentru integritate, corectitudine, consistenţă şi verificarea faptului că proiectarea este în directă concordanţă cu cerinţele definite.

Aceste cerinţe ale proiectării sunt deosebit de importante datorită faptului că îndepărtarea defectelor în această etapă este mult mai puţin costisitoare decât în cazul când acestea ar fi detectate într-o etapă mai târzie a ciclului de viaţă [77].

În această fază, operatori din diferite domenii testează interfaţa utilizatorului într-un proces numit testarea gradului de testare pentru a determina accesul la funcţiile intenţionate şi înţelegerea conceptelor de acţiune.

Specificaţiile de proiectare, aşa cum sunt elaborate de programatorii individuali, sunt inspectate de experţi. Aceasta se întâmplă într-o şedinţă organizată şi condusă de un moderator, special pregătit, care poate face parte din departamentul de dezvoltare sau din cel de asigurare a calităţii. Programatorii revăd documentaţia specificaţiilor de proiectare în ce priveşte corectitudinea şi consistenţa. Orice rezultat este discutat şi înregistrat. Procedura se repetă până când echipa nu mai găseşte nici o incorectitudine în documente [67].

În această fază se cer:

- documentul de proiectare internă (specificaţiile de proiectare);
- raporturi asupra inspecţiilor/revederilor proiectării;
- raportul de testare a uzualităţii;
- planul de validare/documentare GLP;
- performanţele chimice şi planul de testare a aplicaţiilor;
- aducerea la zi a planului de asigurare a calităţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c. Etapa de implementare

În etapa de implementare, proiectarea detaliată este introdusă în codul sursei, potrivit standardelor de codificare, scrise şi aprobate, rezultând un program care este gata de testare. După ce anumite grupuri de funcţii au fost programate, se testează individual, de către programatori, înainte de a fi integrate într-o unitate mai mare sau în sistemul complet. Verificarea include codul şi documentaţia internă, testarea proiectării şi toate activităţile efectuate pentru a determina gradul de îndeplinire a cerinţelor. În acelaşi timp cu etapa de implementare se pregăteşte şi documentaţia sistemului, cum ar fi: manualele utilizatorului şi sistemul de ajutor electronic [77]. Documentaţia cuprinde şi o descriere a algoritmilor utilizaţi de program.

În această etapă, sistemul este supus unei evaluări riguroase a gradului de utilizare efectuată de persoane din diferite domenii. Scopul este ca un utilizator experimentat să fie capabil să folosească funcţiile de bază fără ajutorul unor instrucţiuni formale.

Cerinţele acestei etape sunt:

- codul sursei cu documentaţia;
- verificarea codului/rapoarte la obiect, unde este nevoie;
- documentaţia cazurilor testate în pregătirea etapei de testare [77].

d. Testarea

Verificarea şi testarea minuţioasă sunt foarte utile pentru orice validare şi stabilirea unui calificativ. Pentru un proiect de soft, testarea şi verificarea sunt efectuate pe timpul tuturor etapelor ciclului de viaţă. Scopul este acela de a detecta erori, în cazul când acestea există, cât mai devreme posibil [77]. Specificaţiile cerinţelor şi proiectarea sunt revăzute sau inspectate pe timpul fazelor de definire şi proiectare, iar codul poate fi testat formal de către programator, pe timpul implementării acestuia.

Funcţionarea corespunzătoare a soft-ului, împreună cu echipamentele de hard, se verifică în etapa de testare şi pe timpul operării.

Tipuri de testare

Testarea soft-ului poate fi clasificată ca fiind structurală (cutia albă), fie funcţională (cutia neagră).

Testarea structurală (cutia albă) a soft-ului reprezintă examinarea detaliată a structurii interne a codului, inclusiv analiza nivelelor căilor joase şi înalte, analiza fluxului de reţea şi verificarea respectării procedurilor de dezvoltare a soft-ului.

Pe lângă codul sursei se cer şi alte documentaţii cum ar fi: scheme logice, rapoarte de analiză a fluxului de reţea, descrierea modulelor, definirea tuturor variabilelor, specificaţii şi pachete de teste pentru toate "intrările" şi "ieşirile" din sistem [77].

Testarea funcţională (cutia neagră) a soft-ului evaluează rezultatele unui program, în comparaţie cu valorile aşteptate pentru anumite valori introduse. Pentru un sistem analitic controlat de un computer, testarea analitică trebuie să includă întotdeauna verificarea hard-ului analitic, a parametrilor corespunzători şi a fluxului informaţional.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Codul sursei nu reprezintă o cerință, dar trebuie să fie disponibil un set complet de specificații ale sistemului şi descrierea rutinelor funcționale, cum ar fi algoritmii calibrării.

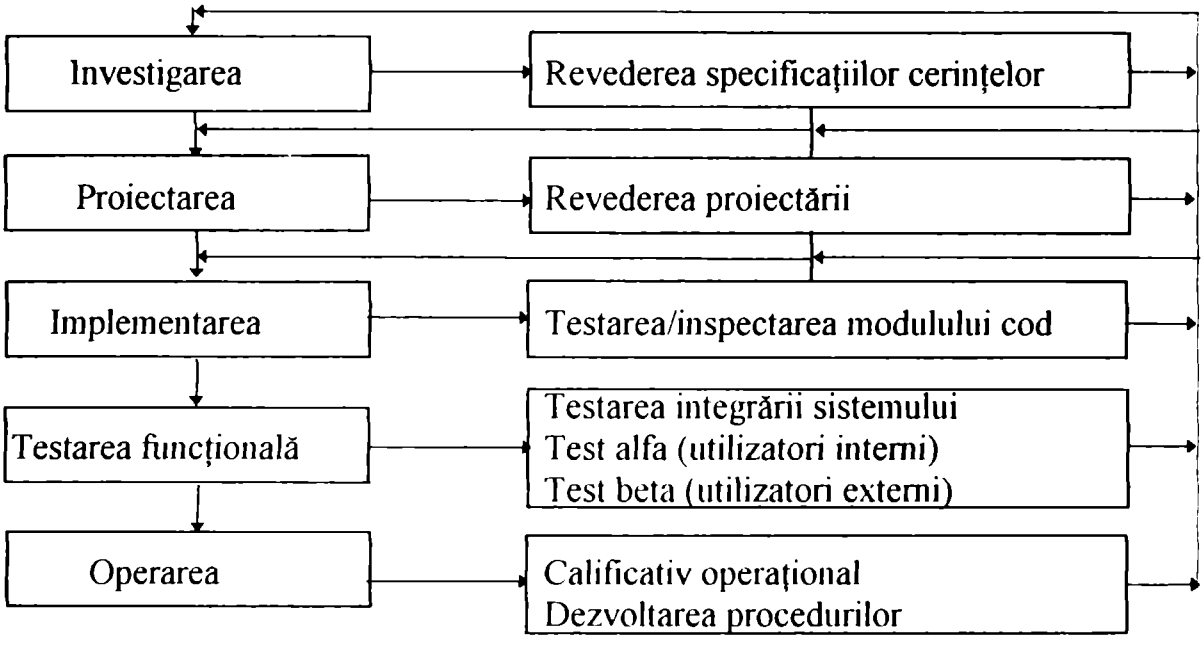


Figura 3.35. Testarea şi validarea efectuată pe timpul tuturor fazelor ciclului de viață [77].

Testarea structurală este efectuată în departamentul de dezvoltare şi începe pe timpul etapei de implementare. Modulele codului sunt verificate individual de către programatori şi pot fi inspectate formal de către experți, dacă este cazul. Modulele se testează de către programatori cu pachete de teste specifice şi apoi sunt îmbinate într-un sistem şi testate ca întreg, pentru o funcționare corespunzătoare, pentru a da siguranță că proiectarea este corect implementată şi cerințele specificate sunt satisfăcute [77].

Elaborat în avans, planul de testare defineşte toate procedurile de testare preconizate, împreună cu criteriile de admis/respins, rezultatele prevăzute pentru teste, sarcini privind testările, testare de mediu pentru echipamente şi computere, criterii de acceptare şi lansare în fabricație precum şi persoanele responsabile pentru conducerea acestor teste.

Planul de testare specifică şi alte funcțiuni excluse de la aceste teste, dacă există. Sarcinile individuale acoperă testarea funcțională, simularea funcțiilor incomplete, ca procedee de integrare, dovezi matematice ale rezultatelor, înregistrarea discrepanțelor, clasificarea defetelor şi acțiunilor corective.

TESTAREA - α

După ce programatorii au încheiat testările inginereşti, sistemul suportă o testare funcțională în condiții de operare tipice, aşa numita testare - α. Pe parcursul câtorva săptămâni grupuri de chimişti şi alți profesioniști conduc testarea, folosind cazuri de testare definite pentru fiecare persoană în manualul de teste, ce trebuie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

semnate de fiecare persoană, la încheierea testelor. Obiectivul este testarea sistemului complet computerizat din punct de vedere al funcționalității, utilității, fiabilității, performanțelor și rezistenței, așa cum sunt prevăzute în documentația specificațiilor cerute [77].

Testetle care vor fi folosite de persoanele implicate în acțiune, sunt pregătite de departamentul de asigurare a calității, împreună cu echipele de dezvoltare. Documentele includ scopul testului, corelat cu documentația specificațiilor cerute, configurația sistemului, informațiile de bază asupra funcțiilor ce trebuie testate, descrierea detaliată a testelor și a rezultatelor preconizate.

Pe timpul și după testare, persoana care testează completează un formular cuprinzând numele său, rezultatele obținute și orice alte comentarii privind descoperirile.

Sistemul nu este testat doar în condiții de operare tipice, ci și în afara limitelor între care se cere să opereze - o metodă cunoscută sub denumirile de testare în "cel mai rău caz", testarea în "cutia gri" sau testarea "condițiilor limită". Testarea "condițiilor limită" este importantă deoarece majoritatea erorilor de soft apar în jurul limitelor extreme. Se testează, de asemenea, combinații ale câtorva "cele mai rele cazuri" [77]. De exemplu, dacă pentru un sistem este specificat să obțină date de la mai multe instrumente, iar viteza de obținere a datelor poate varia, cazurile de testare includ obținerea de date de la un număr maxim de instrumente, cu cea mai mare viteză.

Testarea soft-ului include și așa numita testare de stress. Informații cu tipuri de caractere inadecvate (de exemplu, caractere alfabetice în locul celor numerice sau caractere cu lungime sau compunere inadecvată) sunt introduse și apoi se adaugă parametrii instrumentali care se întind în afara limitelor operaționale ale instrumentului. Speranța este ca aceste informații să nu distrugă datele sau să întrerupă sistemul și operațiile de soft și ca sistemul să-și revină după ce afișează mesaje de eroare [77].

Mediul de testare reflectă atâtea configurații ale sistemului câte sunt posibile. Acestea includ diferite echipamente controlate de calculator, diferite periferice cum ar fi imprimante, CD-ROM-uri, diferite memorii interne (RAM) și diferite sisteme de operare, de exemplu, Windows 95 și NC.

Manualul utilizatorului este pregătit înainte ca testul α să permită personalului care efectuează testarea să-i verifice acuratețea și utilitatea. Cel puțin un test necesită instalarea soft-ului și hard-ului conform instrucțiunilor de instalare.

Sistemul de urmărire a defectelor

Documentarea erorilor de soft este importantă iar problemele nu ar trebui raportate în mod obișnuit, pentru reparații, de către programator pe o bază ad-hoc. Problemele depistate în timpul testării sunt urmărite cu ajutorul sistemului de control al defectelor interne. Defectele sunt clasificate de către persoana care efectuează testul după cum urmează: mici, medii, serioase și critice. Densitatea defectelor, viteza de descoperire și un sumar al defectelor sunt înregistrate pentru fiecare ciclu de testare și pentru întregul test α. Numărul defectelor critice după ultimul ciclu trebuie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

să fie zero pentru ca soft-ul să treacă de criteriile de promovare care sunt specificate în planul calității [77].

TESTAREA β

Odată ce defectele şi neregulile în funcționare raportate la testarea β au fost îndepărate, soft-ul poate fi testat de către clienții selecționați (aşa numitul test β). Testarea β este efectuată de o persoană care nu a fost implicată în procesul de dezvoltare. Cerințele etapei de testare includ:

- planurile de testare cu criteriile de acceptare şi cazurile de testare;
- rezultatele testării;
- documentele validării;
- raportul densității de defecte;
- material pentru pregătirea utilizatorului;
- buletin de stare a sistemului.

e. Trecerea la producție şi instalare

După efectuarea testării şi corectarea codului, soft-ul poate trece la producția de serie şi distribuție. Produsul se consideră finisat când respectă toate criteriile specificate în planul de calitate şi după aprobarea formală a liniei de producție, asigurarea calității şi conducerea fabricației. O condiție este şi pregătirea suficientă a inginerilor care trebuie să fie capabili nu numai să instaleze şi să opereze sistemul dar şi să pregătească utilizatorii şi să răspundă la întrebările acestora. Un alt criteriu este disponibilitatea unei documentații a utilizatorului sub forma unui ajutor on-line şi a unui material de referință tipărit.

Documentația produsului include declarația de validare a sistemului care precizează că produsul a fost validat conform standardului de calitate ISO 9001 pentru ITQS şi inspectat de reprezentanți ai companiei de validare [77].

În concluzie, dezvoltarea soft-ului şi activitățile de validare urmăresc conceptul de ciclu de viață al produsului, în care dezvoltarea este împărțită în diferite etape. Fiecare etapă este finalizată, revăzută şi aprobată de conducere înainte de începerea etapei următoare. Ciclul de viață începe cu stabilirea scopului şi specificațiile funcționale (specificații de referință externe). Pe timpul etapei de proiectare se îmbunătățesc specificațiile de proiectare care determină structura codului intern şi formulele. În etapa de implementare se redactează specificațiile de proiectare şi codurile care îndeplinesc cerințele utilizatorului. Pe timpul tuturor etapelor, documentele sunt revăzute formal şi de experți, iar funcțiile corecte ale soft-ului sunt testate de utilizatori în etapa de testare. Activitățile de testare urmează un plan cu cazuri de testare pentru fiecare funcție aşa cum sunt specificate în documentul specificațiilor de referință externe. Soft-ul aprobat pentru distribuție îndeplineşte condițiile şi cerințele prevăzute în planul calității.

3.13.7.2. Planul de validare a sistemului de calcul

Trebuie să explice obiectivul sistemului, folosind detalii suficiente pentru a înțelege funcțiunile majore.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Definiţia sistemului

Defineşte testele de mediu cu descrierea hard-ului, soft-ului, comunicaţiilor şi altor aplicaţii care cuprind întregul sistem [79]. De asemenea, sunt incluse consideraţii privind siguranţa, condiţii speciale legate de hard şi documentaţia aferentă.

Scopul testelor

Având în vedere că este destul de dificil de testat întregul sistem, testarea trebuie limitată la funcţiunile cele mai comune utilizate. Limitele trebuie descrise în funcţie de condiţiile în care se realizează testele. Limitările planului şi funcţiunilor care nu sunt incluse în plan trebuie documentate.

Responsabilitatea

Persoanele care sunt responsabile pentru pregătirea şi aprobarea planului de validare trebuie desemnate în mod clar. Planul trebuie să includă numele persoanelor care execută testul. Modificările efectuate după revizie trebuie documentate şi autorizate [79].

Datele testării

Trebuie specificate datele care vor fi folosite în planul de validare împreună cu limitările, de exemplu, dacă setul de date nu acoperă toate evenimentele posibile. Seturile de date pot proveni din experimente sau studii anterioare şi pot fi păstrate pentru revalidare.

Rezultate aşteptate

Rezultatele aşteptate pentru fiecare test trebuie prevăzute în plan. Acest aspect va fi utilizat pentru a determina dacă validarea a fost realizată cu succes.

Criterii de revalidare

Planul trebuie să includă criterii de revalidare a sistemului, pentru orice schimbare în sistem.

Semnarea

Planul trebuie semnat de persoana care execută testele şi de conducere.

Efectuarea testării

Instrumentul trebuie testat la faţa locului, înaintea utilizării pentru prima dată, la anumite intervale de timp şi după reparaţii. Vânzătorul trebuie să asigure asistenţa, atât asupra utilizării directe, cât şi a pachetului de teste, pentru a face mai uşoară testarea sistemului, în conformitate cu specificaţiile furnizorului [71, 79].

Fişierele testelor şi, de preferinţă, procedurile automatizate trebuie să fie puse la dispoziţia utilizatorului care efectuează testarea sistemului de calcul.

Întreţinerea

Înainte de achiziţionarea unui sistem disponibil comercial, cumpărătorul ar trebui să se asigure că furnizorul poate acorda sprijin pentru întreţinerea hard-ului şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soft-ului, nu numai în momentul cumpărării, ci şi pe o perioadă mai lungă de timp [71, 79].

Validarea retrospectivă

Revizuirea şi evaluarea perspectivelor sistemelor existente este adesea numită validare retrospectivă. Ar putea fi dificil să se utilizeze aceleaşi criterii de validare pentru sistemele vechi de calcul ca şi pentru cele noi. S-ar putea ca soft-ul să nu fie dezvoltat după ultimele cerinţe ale ciclului de viaţă al produsului şi, în consecinţă, să nu existe o documentaţie completă. Pentru sisteme mai vechi, este necesar un proces formal, care să asigure operarea corectă. Din fericire, sistemele de calcul existente au un avantaj faţă de noile sisteme, experienţa câştigată de-a lungul timpului. Procesul de validare poate avea de câştigat de pe urma acestei experienţe prin compararea calităţii rezultatelor analitice obţinute din sistemul de calcul. Această comparaţie poate furniza suficiente dovezi asupra faptului că sistemul a realizat sau realizează ceea ce trebuie să facă [79].

Protocolul de validare pentru un sistem existent trebuie să furnizeze explicaţii pentru orice documentaţie care lipseşte. În multe cazuri, calificarea poate fi efectuată, dar datele relevante pot să nu fie documentate.

Revalidarea

Echipamentul care este validat conform unui set specificat de condiţii trebuie revalidat ori de câte ori intervine o schimbare în aceste condiţii. Modificări ale echipamentului, soft-ului, sistemului sau aplicaţiilor soft-ului, pot influenţa funcţionarea corectă a sistemului de calcul. De exemplu, revalidarea trebuie efectuată dacă se fac adăugări la funcţiile soft-ului. Revizuirea soft-ului comercializat trebuie revalidată de furnizori, care trebuie să dea garanţii că revalidarea a avut loc [77, 79].

Revalidarea nu înseamnă neapărat reluarea întregii proceduri de validare. Dacă sistemul este bine înţeles, revalidarea poate însemna revalidarea modificării şi acelor porţiuni din sistem care sunt afectate de schimbare.

Când revalidarea este cerută, se recomandă să se utilizeze întotdeauna acelaşi set de date folosit pe timpul testărilor variantei anterioare.

Noile revizii ale soft-ului trebuie complet documentate. Diferenţele în soft, de exemplu, fixarea microfoanelor şi a altor accesorii trebuie descrisă în mod clar. De asemenea, trebuie documentat ce impact va avea modificarea asupra aplicaţiilor soft-ului, pe care utilizatorul unui sistem le-a operat la versiunile anterioare [79].

Responsabilităţile furnizorului şi utilizatorului

Când planurile unei organizaţii prevăd achiziţionarea de soft în locul dezvoltării celui propriu, organizaţia este responsabilă pentru studiile generale. Totuşi, anumite consideraţii asupra validării pot fi legate de contract sau de nivelul negocierilor. De exemplu, organizaţia poate cere documente de garanţie referitoare la faptul că pe timpul dezvoltării soft-ului, standardele au fost perfecţionate de persoane calificate iar rezultatele dezvoltării sunt disponibile pentru beneficiari, la cerere.

Utilizatorul trebuie să aibă garanţie că sistemul de calcul a fost validat pe timpul procesului de dezvoltare. Linii directive pentru dezvoltarea soft-ului au fost

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

elaborate de un comitet al asociației de producători de produse farmaceutice [79]. Este recomandat ca vânzătorul să livreze un document cu o declarație care să prevadă că soft-ul a fost validat pe baza acestor linii directoare.

3.13.8. Validarea furnizorului de instrumentație analitică computerizată

3.13.8.1. Validarea furnizorilor de soft și de sisteme standardizate de calcul

Soft-ul și sistemele de calcul sunt validate pe parcursul tuturor etapelor din ciclul lor de viață. Când soft-urile și sistemele de calcul sunt achiziționate de la un distribuitor, se pune frecvent întrebarea: "cine este responsabil pentru validarea unui astfel de sistem: vânzătorul sau utilizatorul?". Organizația pentru Dezvoltare și Cooperare Economică (OECD) a stabilit în acest sens următoarele: "Este responsabilitatea utilizatorului să se asigure că programul de soft a fost validat". Acesta este și punctul de vedere al USFDA (Administrația Medicamentelor și Alimentelor din Statele Unite): "Responsabilitatea pentru demonstrarea validării sistemului revine beneficiarului". Totuși, este evident că nu se poate asigura calitatea unui produs prin testare în laboratorul beneficiarului. Acest aspect trebuie implementat pe parcursul proiectării și dezvoltării și poate fi realizat numai de furnizor. Totuși, OECD face următoarea afirmație: "Se acceptă ca validarea formală să fie realizată de furnizor, în folosul utilizatorului". Această idee este întărită de USFDA: "Toți fabricanții de echipament sunt obligați să-și valideze soft-ul înainte de a-l scoate spre vânzare" [83, 84].

Un punct de vedere mai recent al OECD, cere dezvoltarea soft-ului într-un sistem de calitate: "Trebuie să existe documentația adecvată, care să demonstreze că fiecare sistem a fost dezvoltat într-o manieră controlată, la o calitate recunoscută pe baza standardelor tehnice (de exemplu ISO 9001)". În mod similar Uniunea Europeană menționează în ghidul EC pentru o practică bună de fabricație (GMP): "Beneficiarul se va asigura că soft-ul a fost produs în concordanță cu un sistem de asigurare a calității" [84].

Obiectivul calificării furnizorului, îl constituie asigurarea faptului că dezvoltarea produselor de către distribuitor și practicile de fabricație îndeplinesc cerințele impuse de firma beneficiarului. În cazul dezvoltării soft-ului, aceasta înseamnă, de obicei, că soft-ul este dezvoltat și validat respectând procedurile documentate. De obicei, cerințele diferă de la o firmă la alta, iar în cadrul companiilor, de la un departament la altul.

Dilema utilizatorului constă în aceea că acesta trebuie să se asigure că soft-ul a fost validat în timpul dezvoltării, chiar dacă beneficiarul nu are acces la practicile vânzătorului și de cele mai multe ori, acesta nu înțelege din punct de vedere tehnic, în ce mod trebuie validat soft-ul pe timpul dezvoltării.

În mod ideal, ar trebui să existe o diplomă de calificare a distribuitorului de soft care să certifice că vânzătorul de soft respectă reglementările în vigoare. Din nefericire există doar câteva sisteme de certificare a soft-ului (ITQS și TICKIT), nici una dintre ele nefiind acceptată de agențiile de specialitate ca fiind întotdeauna suficientă pentru certificarea vânzătorului [83].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sistemele de calcul vor fi clasificate în sisteme standardizate şi soft sau sisteme care au fost dezvoltate, pe bază de contract, la cererea utilizatorului. O atenţie specială este acordată cerinţelor beneficiarilor din industria farmaceutică.

Calificarea distribuitorului este relativ uşoară dacă soft-ul sau computerul sunt vândute în aceeaşi configuraţie la majoritatea utilizatorilor. Exemple tipice sunt sistemele pentru instrumentele de control analitic, achiziţionarea şi evaluarea de date. În acest caz, există multă informaţie disponibilă asupra calităţii produsului şi asupra comportamentului vânzătorului în cazul apariţiei unor probleme. Aceste informaţii pot fi disponibile prin intermediul firmei utilizatoare, bazată pe experienţa versiunilor anterioare folosite în acelaşi departament sau a unor versiuni noi, din alte departamente. Informaţiile pot fi obţinute de la colaboratori din alte companii. Dacă *astfel de informaţii sunt disponibile, sunt necesare doar câteva informaţii suplimentare* din partea vânzătorului. Acestea pot include întrebări ca [80, 83]:

1. Soft-ul a fost dezvoltat şi fabricat în concordanţă cu un sistem de asigurare a calităţii? De obicei, o certificare prin ISO 9001 furnizează astfel de probe.
2. Poate vânzătorul furniza garanţii că soft-ul a fost validat pe timpul dezvoltării? Astfel de garanţii sunt furnizate de ITQS sau TICKIT. Ambele sisteme certifică compatibilitatea cu ISO 9000-3. Un obiectiv major al ITQS este acela de a extinde acordul internaţional asupra consemnărilor companiilor IT şi de a furniza o diagramă globală pentru recunoaşterea certificării în acest domeniu.
3. Poate distribuitorul să garanteze accesul la documentele pentru dezvoltarea soft-ului? Această întrebare este, în particular, importantă pentru cei care lucrează în medii de specialitate. Expedierea unei declaraţii de validare a sistemului cu fiecare soft sau computer, furnizează o astfel de garanţie. Aceasta precizează că fiecare soft, precum şi îmbunătăţirile sale, a fost validat şi că pot fi puse la dispoziţie informaţii suplimentare asupra dezvoltării produsului.

În plus, agenţiile de specialitate au nevoie de garanţii că se poate pune la dispoziţie codul sursei soft, în caz că acesta este solicitat. De aceea, pentru soft-ul standardizat utilizat în mediile GLP şi GMP, vânzătorii trebuie să precizeze că există codul sursei, la sediul furnizorului. Această precizare trebuie inclusă în declaraţia vânzătorului asupra validării sistemului [80].

Furnizorii de instrumente reacţionează, în general, pozitiv la acest aspect. De exemplu, majoritatea distribuitorilor dezvoltă şi validează produse analitice în conformitate cu ciclurile de viaţă ale produsului. Majoritatea vânzătorilor sunt certificaţi pentru ISO 9001, iar unii şi pentru ITQS sau TICKIT. Unii distribuitori furnizează informaţii suplimentare asupra dezvoltării şi testării, care sunt disponibile pentru utilizatori, la cererea acestora, iar alţii garantează agenţilor de specialitate accesul la codul sursei.

Dacă un distribuitor nu este capabil sau nu doreşte să furnizeze garanţii documentate ale validării, utilizatorul trebuie să ia în considerare alegerea unui alt furnizor. Această recomandare este uşor de urmat dacă există un număr de competitori pentru acelaşi produs sau produse similare. Dacă nu este cazul, de exemplu când este necesar un soft special pentru o tehnică într-un caz extrem, un utilizator poate procura un soft de oriunde, dar trebuie să evalueze furnizorul utilizând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

criterii aplicate, de obicei, pentru calificarea furnizorilor de soft nestandardizat [80, 83].

Utilizatorii marilor sisteme de calcul, în dezvoltarea farmaceutică, consideră că ar trebui să facă o calificare mai detaliată decât cea prezentată anterior, chiar pentru sisteme standardizate şi să acorde atenţie audit-ului direct, la locul distribuitorului, în special când sistemele de calcul şi soft-ul specific sunt larg utilizate în toată compania. Audit-ul direct este scump şi consumator de timp, atât pentru firma distribuitorului cât şi pentru cea a beneficiarului. Totuşi, ambele părţi ar trebuie să facă tot posibilul pentru a preveni un astfel de audit.

Distribuitorul poate contribui la aceasta furnizând beneficiarului informaţii scrise detaliate despre sistemul de calitate al soft-ului. Utilizatorii pot îmbunătăţi listele de control folosite, de obicei, pe timpul audit-ului direct şi le pot trimite distribuitorilor. Un astfel de exemplu este prezentat în tabelul 3.13. Listele de control trebuie returnate într-o perioadă de 3-4 săptămâni.

Din experienţă audit-ul direct nu este necesar pentru sistemele standardizate dacă răspunsurile la aceste întrebări sunt pozitive şi dacă nu suntem avertizaţi de vreo situaţie în care firma beneficiară să fie avut o inspecţie eşuată, după ce furnizorul a fost calificat.

3.13.8.2. Validarea furnizorilor de soft şi de sisteme nestandardizate de calcul

Dacă soft-ul standard a fost modificat sau s-a dezvoltat un soft nou, la cererea expresă a beneficiarului, distribuitorul trebuie calificat prin audit. Acest lucru poate fi realizat printr-un chestionar scris, similar celui prezentat în tabelul 3.13. pentru proiecte mici sau printr-un audit detaliat, la faţa locului. Frecvent, cerinţele de calitate sunt acceptate înaintea demarării programului, ca parte a acordului de achiziţie-dezvoltare, prin audit-uri directe. Întrebările din timpul audit-ului sunt similare celor din tabelul 3.13. [83]. Este important să se verifice exemplele selectate din documentaţie pentru a fi siguri că aceasta este, de asemenea, satisfăcătoare.

Sistemele de calcul şi soft-ul trebuie validate înainte şi pe timpul activităţilor de rutină. De asemenea, pentru achiziţionarea de soft, utilizatorul este responsabil pentru întregul proces de validare, însă distribuitorul poate realiza o parte din validare în folosul beneficiarului. Utilizatorul trebuie să aibă calificare în domeniu, pentru a se asigura că furnizorul a dezvoltat şi validat soft-ul în concordanţă cu standardele de asigurare a calităţii.

Pentru standardele neconvenţionale, certificarea la un standard de calificare general, de exemplu ISO 9001, furnizează suficiente probe că validarea s-a realizat. Pentru soft, certificarea folosind sisteme ITQS sau TICKIT împreună cu declaraţia vânzătorului de validare a soft-ului şi cu asigurarea accesului la documentele de validare şi la codul sursei, pentru industria dirijată, este suficient. Când un soft special este dezvoltat în folosul beneficiarului, măsurile de asigurare a calităţii împreună cu detalii asupra validării dezvoltării, pot fi parte a acordului de achiziţionare. În acest caz, utilizatorul poate verifica concordanţa cu acordul prin intermediul audit-urilor directe [80, 83].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.13. Lista de control pentru evaluările furnizorilor [83]

Audit Informații despre companie • Istoria companiei: de cât timp a intrat compania în afaceri? • Statutul financiar (se obține copia raportului anual) • Este compania implicată, în mod curent, în procesul negocierilor pentru vânzări? • Mărimea (numărul de angajați) • Ce procentaj de vânzări este investit în cercetarea și dezvoltarea de noi produse? • Are furnizorul un client permanent la firma beneficiară? • Are compania politici de calitate, siguranță, etc.? • Există un sistem de management al calității? • Respectă furnizorul ISO 9001? (obțin copii ale certificatelor) • Respectă furnizorul ISO Guide 90003? (obțin copii ale ITQS și TICKIT) • A fost compania verificată de alte companii?
Organizarea • Există un departament formal de asigurare a calității? (cere o diagramă de organizare) Dezvoltarea soft--ului • Urmărește distribuitorul standardelor inginerești? • Există un program de asigurare a calității soft-ului? • Există o metodologie structurată? (de exemplu, metoda ciclului de viață) • Există forme de control ale ciclului de viață (liste de control)? • Este făcut prototipul înainte și în timpul dezvoltării? • Sunt realizate toate dezvoltările la locul furnizorului? • Dacă nu, există o terță parte certificată sau un audit specializat de vânzător?
Testarea • Cine dezvoltă planurile de testare? • Sunt revăzute periodic specificațiile cererii și inspecțiile prevăzute? • Cum este realizată testarea? • Cine este testat (în afara departamentului de dezvoltare? • Există protocoale pentru teste? • Există o matrice de testare pentru a asigura că toate cerințele utilizatorului și funcțiunile produsului sunt testate? • Există proceduri pentru înregistrarea, stocarea și audit-ul rezultatelor? • Cine aprobă planurile testelor/protocoalelor?
Suport/training • Cât personal de sprijin are compania? • Are furnizorul programe de instruire în vederea instalării, operării și păstrării sistemului? • Ce tipuri de sisteme de sprijin sunt disponibile? (telefon, direct) • Unde este cel mai apropiat birou de sprijin? • Este disponibil un contract de service și ce domenii acoperă (instalare, pornire,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

verificarea performanţelor, păstrare, instruire)?
- Acordă compania consultanţă şi servicii de validare?
- Vorbeşte personalul de sprijin limba locală?
- Care este timpul de răspuns la avarii?
- Respectă departamentul de service un standard internaţional de calitate? (de exemplu ISO 9002 sau ISO 9003)
- Cât timp a durat prima versiune de sprijinire şi la ce nivel s-a realizat?
- Cât timp durează garantarea suportului şi furnizării componentelor?
- Este disponibilă pregătirea şi cum se utilizează sistemul? Localizare, frecvenţă?
- Există materiale de instruire disponibile?

Audit

Raporturi de eşuare/intensificare a cerinţelor
- Există un sistem pentru raportarea problemelor şi un feed-back în funcţiune?
- Cum sunt manipulate defectele şi cerinţele sporite?
- Cum sunt informaţi clienţii asupra manipulărilor eşuate?
- Există înregistrări de calitate şi evaluări statistice ale eşecurilor?

Controlul schimbărilor
- Cine iniţiază schimbările?
- Cine autorizează schimbările?
- Există proceduri pentru controlul schimbărilor?
- Includ aceste analize de impact şi planuri de testare?
- Există o procedură formală pentru controlul reviziilor?
- Sunt înregistrate toate actualizările ca versiuni noi?
- Există proceduri pentru utilizatorii de documentaţie actualizată?
- Cum sunt informaţi clienţii asupra modificărilor?

Calificarea personalului
- Posedă personalul cunoştinţe asupra ştiinţei programării şi particularităţilor complementare?
- Există documentaţie privind educaţia, experienţa, instruirea?

Produsul/proiectul
- Când a început pentru prima dată dezvoltarea soft-ului?
- Când a fost lansată versiunea iniţială de soft?
- Câte sisteme au fost instalate?
- Cât de des se prevede a se îmbunătăţi soft-ul?
- Câţi angajaţi lucrează la proiect?
- Există specificaţii funcţionale?
- Există versiuni de rapoarte?
- Ce procent din fişierele de date pot fi procesate cu soft-ul actual?

Documentaţia utilizatorului
- Există proceduri şi standarde pentru dezvoltarea şi conservarea documentaţiei utilizatorului?
- Ce documentaţie s-a furnizat?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• *Pentru ce perioadă de timp este furnizată documentaţia?* • Pentru cât timp este arhivată documentaţia utilizatorului?
Arhivarea soft-ului şi documentaţiei • Ce se arhivează, pentru cât timp? (soft, revizii, codul sursei, documentaţie) • *Unde este arhivat codul sursei?* • Poate fi făcut accesibil codul sursei agenţiilor specializate? • Este asigurată o verificare periodică a integrităţii datelor?
Siguranţa • Este asigurat domeniul în care se realizează dezvoltarea? • Ce măsuri de siguranţă se furnizează pentru a preveni modificările neautorizate? • Există proceduri scrise prin care să se specifice cine are acces la dezvoltarea şi controlul soft-ului?
Instruirea clienţilor • Există un manual de instruire? • Se furnizează mijloace de instruire, de exemplu, bazate pe computer sau video? • Sunt disponibile cursuri de instruire a operatorilor (frecvenţă. limbă)? • Există dovezi documentate pentru calificările instructorilor?

3.13.9. Validarea în practica analitică

3.13.9.1. Validarea practicii analitice într-un laborator de control al calităţii în industria farmaceutică japoneză

În domeniul industriei farmaceutice din majoritatea ţărilor, validarea proceselor de fabricaţie şi a funcţiilor ajutătoare este o problemă fundamentală pentru asigurarea calităţii produselor. Procedeele şi metodele analitice sunt asociate cu cele mai multe din activităţile acestui domeniu. Validarea analitică este o precondiţie esenţială pentru orice activitate de evaluare din cadrul procesului de validare, pentru validarea cerinţelor de mediu curat şi a metodelor de testare conform regulilor GMP [85, 86].

În cele mai multe laboratoare de control al calităţii din acest domeniu, există un număr de tipuri de echipamente şi instrumente analitice care sunt folosite în activitatea practică. Acestea trebuie să corespundă scopului declarat în activitatea analitică. Calificarea instalaţiei şi calificarea operaţională sunt cerute înainte de utilizarea practică. Calificarea instrumentelor în concordanţă cu programul prestabilit şi pregătirea procedurilor standard de operare trebuie să fie aplicate, la fel ca şi ţinerea unor evidenţe.

Validarea metodelor şi procedurilor analitice este una din cele mai importante ale laboratorului de dezvoltare din cadrul diviziilor de cercetare-proiectare din marile companii farmaceutice. Validarea metodelor de testare, într-un laborator de control al calităţii, se aplică, în principal, în momentul transferului sau introducerii metodei de la laboratorul de cercetare al grupului de companii sau din exterior. Totuşi, adesea este necesar să se dezvolte o metodă nouă sau îmbunătăţită pentru folosinţa proprie a laboratorului de control al calităţii.

Validarea practicii analitice necesită, de asemenea, pregătirea documentaţiei şi aprobarea modului de ţinere a evidenţei. Este nevoie de resurse şi de timp pentru strângerea datelor şi pentru elaborarea parametrilor validării în vederea stabilirii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metodei şi a prelucrării documentaţiei. Este de datoria conducerii laboratoarelor de control al calităţii să elaboreze şi să aplice aceste activităţi de validare în mod eficient, înainte de a începe efectuarea analizelor de rutină [85, 86].

Metoda sau procedura analitică este o descriere detaliată a *paşilor* necesari pentru realizarea fiecărui test analitic. Aceasta poate să includă: prepararea probelor, standardele de referinţă şi reactivii, folosirea aparaturii, trasarea curbei de calibrare, folosirea formulelor de calcul, etc.

Validarea procedurii analitice este procesul de confirmare prin care se asigura că procedura analitică folosită pentru testarea medicamentelor este corespunzătoare pentru scopul declarat.

Validarea unei metode analitice este procesul prin care se stabileşte prin studii de laborator, că elementele caracteristice pentru performanţa metodei răspund cerinţelor urmărite pentru aplicaţiile analitice respective. Metodele de testare, care sunt folosite pentru a demonstra îndeplinirea de către produsele farmaceutice a specificaţiilor stabilite, trebuie să îndeplinească standarde de precizie şi fiabilitate corespunzătoare.

Validarea metodei analitice, aşa cum o cer reglementările Conferinţei Internaţionale de Armonizare, este importantă îndeosebi în stabilirea metodelor de evaluare şi a procedurilor de măsurare cantitativă sau semi-cantitativă a substanţelor ţintă sau a compuşilor. Printre alte elemente ale specificaţiilor pentru medicamente, evaluarea, uniformitatea conţinutului şi dizolvarea sunt tipice pentru cei care solicita o validare analitică deplină. Testul de puritate, testarea substanţelor înrudite şi a solvenţilor din reziduuri, pot fi clasificate ca evaluări semicantitative care necesită, într-un fel, o muncă de validare mai redusă. Pentru validarea activităţii produselor, evaluarea probelor multi-component trebuie realizată în scopul verificării distribuţiei omogene prescrise pentru substanţa activă dintr-un medicament, în masa produsului. Pentru validarea cerinţelor de mediu este necesară evaluarea semi-cantitativă a nivelului cel mai scăzut pentru substanţa activă şi a detergentului folosit pentru curăţire. Pot fi utilizate tehnici şi metode analitice diverse pentru a îndeplini cerinţele respective. O tehnică tipică şi eficientă pentru acest scop, luată în considerare de către japonezi, este cromatografia de lichide de înaltă performanţă (HPLC) [85, 86].

În cele ce urmează sunt prezentate etapele ce trebuie parcurse în validarea unei metode analitice HPLC.

- Activitatea preliminară

Disponibilitatea manualului de dezvoltare

Documentaţia privind politicile, principiile fundamentale şi procedurile pentru dezvoltare sunt precondiţii pentru implementarea activităţilor de validare şi ar trebui să fie disponibile.

Selectarea tehnicilor analitice şi a instrumentaţiei

Cel mai important factor pentru selecţia tehnicilor analitice şi a instrumentaţiei este obiectivul analizei. Metoda trebuie să îndeplinească cerinţele indicaţiilor emise de autorităţile care reglementează domeniul în care metoda trebuie să îndeplinească scopurile propuse.

Existenţa probelor şi disponibilitatea materialelor de referinţă sunt, de asemenea, factori cheie în determinarea procedurilor analitice şi a metodelor de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

detecție, care, apoi sunt legate de caracteristici diferite și parametrii ai validării analitice [85, 86].

Costurile efective constituie un factor presant chiar și în cadrul laboratoarelor de control al calității, în timp ce standardele de calitate trebuie păstrate cât mai sus este necesar. Metodele de economisire a timpului și a forței de muncă trebuie dezvoltate și aplicate în operațiile de rutină din laboratorul de control al calității din companiile farmaceutice. Sunt încă mulți factori restrictivi pentru stabilirea procedurilor. Metoda HPLC este în prezent cea mai răspândită și mai eficientă în sectorul farmaceutic [85, 86].

- *IQ și OQ pentru aparatura HPLC*

Elementele IQ

IQ reprezintă verificarea bazată pe documentația instalației, care arată că aparatura îndeplinește cerințele sistemului pentru care au fost livrate și sunt gata pentru a fi instalate, în concordanță cu standardele și specificațiile. Zona desemnată pentru instalarea echipamentului trebuie să aibă în spațiul corespunzător și utilitățile necesare [86]. Cel mai adesea se pregătește o listă de verificare sau un tabel pentru a ușura aprobarea IQ și ținerea evidenței.

Elementele OQ

OQ reprezintă verificarea prin care se constată că sistemul funcționează așa cum s-a prevăzut pentru scopul propus, în concordanță atât cu specificația producătorului cât și cu standardele companiei utilizatoare. OQ include calibrarea și verificarea unităților componente ale sistemului, în condiții de operare. În această situație trebuie elaborate proceduri de operare standard (SPO). Detectorul de radiații UV, detectorul de radiații de fluorescență, detectorul cu captură de electroni, detectorul bazat pe variația indicilor de refracție și alte sisteme de detecție trebuiesc verificate în ceea ce privește repetabilitatea semnalului de răspuns, sensibilitatea și stabilitatea. Pompa trebuie să asigure reproductibilitatea debitelor și stabilitatea acestora la nivele maxime, respectiv minime. Prelevarea automată a probelor trebuie să asigure repetabilitatea volumului injectat și controlul stabilității temperaturii. Cuptorul trebuie să aibă acurateță și să asigure stabilitatea temperaturii controlate.

Procesorul sau microprocesorul trebuie să asigure încrederea în ceea ce privește validarea computerizată, standardele de ieșire față de cele de intrare [86].

- Calificarea performanței unui sistem HPLC

Documentația de validare analitică

Documentația de validare, sub forma unui protocol, date de verificare și rapoarte, trebuie să fie revizuită și aprobată de personalul responsabil. Exemple de cuprins al unui protocol și al unui raport sunt prezentate mai jos:

(1) Protocol

Numele metodei Nr. validării Data

Obiectivul:

Descrierea metodei:

Cerințe specifice:

Proba și standarde de referință:

Caracteristici care să fie validate

(vezi tabelul 3.14.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Descrierea detaliată a metodei/ procedurii:
Formulare pentru fiecare caracteristică validată:
Revalidarea şi motivul:
Pregătit de: Data:
Revizuit de: Data:
Aprobat de: Data:

(2) Raport

Titlul/numele metodei . Nr. validării: Data
Protocol:
Informaţii şi date primare, inclusiv cromatograme:
Rezultate funcţie de criteriile de acceptare:
Concluzii:
Pregătit de: Data:
Revizuit de: Data:
Aprobat de: Data:

Testul de compatibilitate a sistemului

Există un singur test general de funcţionare a sistemului şi este folosit pentru a verifica dacă selectivitatea şi repetabilitatea sistemului cromatografic sunt corespunzătoare pentru analizele cerute. Testul de compatibilitate a sistemului trebuie realizat înaintea analizelor. Metoda/procedura ar trebui să descrie frecvenţa testului de compatibilitate a sistemului.

Tabelul 3.14. Caracteristici care sunt validate în HPLC (exemplu de format)

Caracteristica	Cerinţe	Criteriul de acceptare	Remarci/alte cerinţe
Acurateţea/ credibilitatea	Da/Nu	Regăsire 98-102 % (individual) cu 80, 100, 120 %	
Precizia Repetabilitatea Precizia intermediară	 Da/Nu Da/Nu	 RSD<2 % RSD<2%	
Specificitatea/ Selectivitatea	Da/Nu	Fără interferenţă	
Limita de detecţie	Da/Nu	S/N>2 sau 3	
Limita cantitativă	Da/Nu	S/N>10	
Liniaritatea	Da/Nu	Coeficientul de corelare r>0,999	
Domeniul	Da/Nu	80-120 % sau QL-120 sau 200 %	
Stabilitatea probei în soluţie	Da/Nu	>24 h sau >12 h	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1) Selectivitatea: cromatograma de selectivitate a sistemului trebuie să fie ataşată

Timpul de retenţie (r)

Rezoluţia (R_s)

Selectivitatea (α)

Numărul de talere teoretice (N)

Factorul de simetrie (S)

(2) Repetabilitatea (reproductibilitatea) ariei picului sau înălţimii picului

În testele de puritate se foloseşte o soluţie de referinţă 100 %, cu cel puţin trei injecţii, RSD<1 %; folosind soluţie de referinţă 1% cu cel puţin trei injecţii RSD<2 %.

3.13.9.2. Exemplu tipic de validare analitică în laboratoarele de control al calităţii-metoda validării unui sistem de analiză robotizat, pentru capsule de 1 mg ketotifen şi hidrocarbură de tizanidină, tablete de 1 mg .

În anul 1992 a fost instalat un sistem pentru analiza automată de tip Zymate II Pye, cuplat cu HPLC şi folosit pentru procesul de validare. Sistemul robotizat realizează următoarele operaţii: prepararea probei şi a soluţiilor standard de referinţă, injecţia în HPLC, analiza HPLC şi întocmirea raportului [86].

Procedurile privind operaţiile robotizate au fost întocmite de aşa manieră încât să le asimileze pe cele manuale (metode de testare înregistrate) şi au fost uşor modificate pentru a corespunde sistemului robotizat. Condiţiile şi parametrii HPLC sunt aceeaşi cu cei folosiţi în metodele manuale de rutină.

Configuraţia sistemului robotizat Zymate

Diagrama fluxului procedurii de încercare pentru sistemul robotizat

Elemente importante ale validării

Staţie de Laborator Master pentru pipetare cu 3 seringi de 10 mL (A, B, C)

Acurateţea

Repetabilitatea volumului furnizat

Pipete de 5 mL pentru pipetarea solvenţilor în cantităţi de 1 mL, 2 mL şi 4 mL

Acurateţea

Repetabilitatea volumului furnizat

Filtre (cartuşe filtrante)

Regăsire (pierderea prin adsorbţie)

Testul de uniformitate a conţinutului capsulelor de 1 mg de ketotifen şi a tabletelor de 1 mg de hidrocarbură tizanidină

Compararea analizei manuale cu analiza robotizată folosind aceeaşi procedură

Compararea cu metoda înregistrată

Validarea rezultatelor

Staţia Laborator Master

Acurateţea şi repetabilitatea furnizării a 2 mL, 5 mL şi 10 mL din trei solvenţi diferiţi (100 % apă, 50 % apă/metanol, 100 % metanol) au fost verificate prin cântărirea solvenţilor. Acurateţea s-a încadrat în limita de acceptare de 98 % a valorii teoretice, iar RSD a fost mai mică de 2 % pentru toate eşantioanele de 2mL, 5 mL şi 10 mL.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pipete de 5mL cu vârf

Furnizarea unor volume prestabilite de 1 mL, 2 mL şi 4 mL din acelaşi solvent folosit de Staţia Laborator Master au fost verificate prin cântărire. Pentru apă şi amestec apă/metanol 50 % au fost trei nivele acceptabile, care nu au prezentat diferenţe faţă de pipetarea manuală. Totuşi, la amestecurile 50 % apă/metanol şi 100 % metanol au apărut volume mai mici care s-au situat în afara limitelor pentru eşantioane de 1 mL şi 2 mL.

Cartuşe filtrante

Nu au existat pierderi detectabile de ketotifen şi hidrocarbură de tizadinină, în cartuşele filtrante.

Testul de uniformitate a conţinutului

Rezultatele sun prezentate în tabelul 3.15,

Tabelul 3.15. Compararea metodelor manuale, robotizate şi înregistrate pentru uniformitatea conţinutului

Produsul	Lotul nr.	Procentajul conţinutului normal găsit prin diferite metode		
		Manual	Robotizat	Înregistrat
Ketotifen 1 mg (capsule)	66502	101,9 (0,9)	101,6 (0,4)	101,1 (1,1)
	66564	101,8 (2,4)	102,3 (0,3)	100,2 (2,4)
	66569	100,4 (1,5)	101,2 (0,6)	101,0 (1,5)
Hidrocarbură de tizanidină 1 mg (tablete)	66563	99,5 (1,9)	99,3 (0,4)	99,5 (0,3)
	66565	99,5 (1,1)	99,3 (0,6)	98,3 (0,5)
	66570	99,7 (1,5)	99,6 (1,6)	99,5 (0,9)

Nu a existat o diferenţă semnificativă între rezultatele obţinute prin operarea manuală, robotizată şi metoda înregistrată. Toate datele s-au situat în limita de acceptare [86]. Validarea metodei robotizate a fost îndeplinită cu succes prin finalizarea raportului de validare şi aprobarea documentaţiei de către conducerea Departamentului de asigurare a calităţii.

3.13.9.3. Avantaje şi dezavantaje ale validării practicii analitice în laboratoarele de analiză şi control

Avantaje:

1. Siguranţa în ceea ce priveşte rezultatele analitice este asigurată prin validare;
2. Capacitatea de a asigura un obiectiv clar şi performanţa pentru o metodă poate fi confirmată de întreg personalul care aplică metoda;
3. Conştientizarea importanţei protocoalelor prestabilite pentru activitatea de validare şi motivaţia pentru îmbunătăţiri pot fi sporite;
4. Validarea analitică oferă o bună oportunitate pentru instruirea personalului.

Dezavantaje

1. Costurile pentru validare sunt în continuă creştere;
2. Elaborarea şi planificarea validării necesită personal cu experienţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Siguranța rezultatelor analitice obținute într-un laborator de control al calității depinde de metoda analitică și procedura folosită. Chiar dacă metoda și procedura sunt validate, rezultatele numerice rămân niște estimări și nu pot fi utilizate pentru o analiză riguroasă. Calitatea produsului farmaceutic trebuie asigurată chiar de la începutul activităților de producție, incluzând testele de acceptare a materiilor prime, operațiilor de procesare, controlul fluxului de fabricație și testarea produselor, împreună cu procesul de fabricație elaborat și a sistemelor validate.

Validarea analitică este un element fundamental ce sprijină activitățile de asigurare a calității în industria farmaceutică. Este sarcina conducerii laboratoarelor de control al calității de a elabora și aplica activități de validare, în mod eficient și efectiv.

3.14. Materiale de referință și materiale de referință certificate în asigurarea calității

3.14.1. Materiale de referință

În prezent, corectitudinea măsurărilor efectuate în laboratoarele de analiză și testare, este esențială pentru funcționarea societății moderne [13, 87]. Fără aceste măsurări corecte nu poate exista industria modernă, comerțul ar fi subminat prin dispute, grija pentru sănătate ar deveni pragmatică, iar legislația pornind de la domeniul protecției mediului și a angajaților și până la conectarea unei politici agricole comune sau a unei piețe unice, nu s-ar putea implementa cu succes. Armonizarea sistemelor de măsură reprezintă o necesitate bine cunoscută; aceasta poate fi obținută atât prin înțelegerea directivelor cât și a normelor care, în orice caz, nu rezolvă toate problemele. Într-adevăr, analizele solicitate pentru implementarea acestor norme și directive sunt uneori atât de dificile încât, chiar și atunci când laboratoarele aplică aceeași metodă, rezultatele obținute pot fi diferite. Este clar că o asemenea neconcordanță între laboratoare nu permite respectarea normelor și directivelor și, de aceea, acestea nu au un efect de armonizare.

Pentru obținerea exactității, în prezent, există metode variate care sunt aplicate în laboratoarele de renume; în asemenea laboratoare este obligatorie existența unui manual de asigurare a calității, a unui personal bine pregătit, a unei structuri manageriale bune a laboratorului, metode validate, aplicarea principiilor controlului statistic, măsuri interne pentru controlul calității (participarea la comparări internaționale urmărind confruntarea rezultatelor proprii cu rezultatele obținute de alte laboratoare) și utilizarea materialelor de referință certificate.

În cele ce urmează se va insista asupra rolului materialelor de referință (RMs) și a materialelor de referință certificate (CRMs) în analizele chimice. Acestea sunt necesare pentru multe din condițiile menționate mai sus: validarea metodei (CRM), urmărirea stării controlului statistic (RM), probe în intercomparație (RMs), etc. și aceasta reprezintă una din cele mai importante "unelte" pentru realizarea unui control de calitate bun [87].

Conform ghidului ISO/IEC 35 din 1985, intitulat "Certificarea materialelor de referință. Principii generale și statistici", vor fi adoptate următoarele definiții:

Material de referință (RM): un material sau o substanță pentru care una sau mai multe proprietăți sunt suficient de omogene și bine stabilite pentru a fi utilizate la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

calibrarea instrumentației (aparaturii) de laborator, evaluarea metodei de măsurare sau pentru atribuirea valorii materialelor.

Material de referință certificat (CRM): unul sau mai multe materiale de referință ale căror valori caracteristice sunt certificate printr-o procedură tehnică validată, însoțită de o schiță pentru a o certifica sau o altă documentație care este provenită de la un organ certificat.

Materialele de referință sunt larg utilizate pentru că permit transferul dintr-un loc în altul a valorilor cantităților fizice, chimice, biologice și tehnologice, măsurate sau atribuite. Toate felurile de materiale de referință joacă un rol tot mai important în activitățile internaționale de standardizare. Utilizarea lor intensă pentru calibrarea instrumentelor de măsură pentru evaluarea sau verificarea metodelor de analiză și pentru programe de asigurare a calității pe termen lung a dus la creșterea cerințelor pentru diferite materiale clasate. Oricum, producerea materialelor de referință de calitate ridicată este foarte pretențioasă din punct de vedere tehnic și, desigur, în același timp, destul de costisitoare. Probe de referință utilizate în masă, trebuie de asemenea produse în masă, astfel că producția trebuie mărită iar acest lucru necesită investiții. Dacă se observă că producția trebuie urmărită extrem de meticulos pentru a trece la crearea unui produs - un material de referință- care în schimb va fi utilizat la controlul altora, procese și metode destul de critice, se poate aprecia efortul necesar producerii chiar a unui singur material de referință. De exemplu, chiar dacă metoda de analiză necesară urmăririi procesului de producție trebuie să fie o metodă foarte dependentă, bine investigată, omogenitatea RM trebuie să fie garantată. Procesul de certificare se adaugă la costurile materialelor de referință, care trebuie depozitate și distribuite, ca orice altă marfă, astfel că valoarea lor mare este de înțeles.

Dacă fabricarea materialelor este legată de dificultăți, așa cum ar fi mânuirea produselor sensibile datorită multiplelor lor proprietăți complicate, Biroul Național de Standarde al SUA (NBS) a fost pionierul în acest domeniu și se pare că este unul dintre marii furnizori de materiale de referință.

Marea cerință pentru materiale de referință certificate bune, dependente, a creat o piață de desfacere în acest domeniu, astfel încât astăzi există multe companii ce oferă o largă listă de materiale de referință certificate. Oricum, în ultimii ani a apărut un "nou" tip de dificultăți: certificarea unor materiale de același tip produse de producători diferiți variază de la o afirmație goală a valorii a proprietății certificate, la un document lung conținând informații foarte detaliate, unele dintre ele nu mereu relevante pentru proba de referință. Unii producători nu furnizează de loc certificate. Astfel, nu este surprinzător că ISO a fost obligat să furnizeze un ghid special (Ghidul ISO 31-1981, "Conținutul certificatelor materialelor de referință"), care prezintă modele detaliate ale titlului și informații care trebuiesc date pe un certificat. Din nou, se poate spune că acest document ISO este foarte util; el nu educă numai producătorul materialului ci, în același timp, și pe utilizator. Ghidul pune în prim plan cele mai importante aspecte ale materialelor de referință. Mai departe, starea omogenității este probabil cel mai important criteriu al multor materiale de referință și ca urmare, certificatul trebuie să dea o descriere a testelor efectuate pentru determinarea gradului de omogenitate. Valorile proprietății certificate trebuie să includă limitele lor de încredere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După ce se parcurge acest ghid, poți fi convins că producerea unui material de referință certificat este într-adevăr de importanță decisivă pentru stabilirea calității metodelor analitice.

Este necesar să se aducă tot mai multe mulțumiri ISO pentru ghidul intitulat: "Îndrumar asupra materialelor de referință certificate", publicat în 1982 (prima ediție) deoarece este de maximă valoare pentru acele laboratoare angajate în testarea de înaltă calitate. Înaintea publicării acestui ghid, era mult mai greu de a se obține informații despre ce este valabil, și chiar mai dificil de a obține materialele necesare. Ghidul listează materialele produse, împreună cu utilizările lor posibile, clasificate în 17 categorii, cum ar fi: chimia analitică, chimia fizică, mediu, mase plastice, cauciucuri, chimie clinică și produse chimice anorganice și organice. Materialele prezentate sunt produse de peste 130 de producători din 18 țări și încă trei organizații internaționale. Numărul total de materiale de referință nu este precizat, dar poate fi estimat a fi în continuă creștere în prezent. În acest domeniu există și alte cataloage, ca de exemplu Catalogul NBS pentru Materiale de Referință Standard (din motive istorice americanii utilizează termenul "material de referință standard"), ce listează peste 1000 de materiale de referință certificate [87].

3.14.2. Cerințe pentru prepararea materialelor de referință și a materialelor de referință certificate

Deosebirea fundamentală între materialele de referință și materialele de referință certificate o constituie o serie de parametrii cunoscuți cu mare exactitate. În vederea obținerii unor concluzii corecte asupra corectitudinii laboratoarelor, materialele de referință certificate utilizate pentru verificare trebuie să aibe o compoziție similară cu cea a probei necunoscute; o premisă de bază este aceea că aceleași surse de erori pot fi întâlnite analizând materialul de referință certificat sau proba necunoscută. Materialele de referință certificate provenite de la furnizori buni sunt legate de unitățile de bază și de aceea leagă utilizatorul rezultatelor de cei din comunitatea științifică internațională.

3.14.2.1. Selectarea

Premisele anterioare ale metodelor analitice reprezentative, în cele mai multe cazuri sunt similare cu:

-compoziția matricei;
-conținutul analiților;
-modul de legare a acestor analiți;
-amprenta posibililor interferenți;
-starea fizică a materialului.

În prepararea materialelor de referință aceste item-uri trebuie luate pe deplin în considerare. Din motive practice, similitudinea nu poate fi respectată întotdeauna total. Materialul trebuie să fie omogen și stabil cu scopul de a ne asigura că probele livrate laboratoarelor sunt la fel. De aceea, trebuie făcute compromisuri iar prepararea materialelor de referință trebuie adaptată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.14.2.2. Prepararea

Cantitatea dintr-un material de referinţă sau dintr-un material de referinţă certificat se prepară în funcţie de mărimea probelor analitice, de stabilitatea lor, de frecvenţa de folosire; aceasta poate varia între 5 şi 20 kg pentru materialele solide (pământuri, sedimente, ...) sau 5-20 L pentru lichide. Pentru prepararea materialelor de referinţă (RM) se folosesc în analiza de rutină 100 kg în stare solidă, iar pentru prepararea materialelor de referinţă certificate se folosesec vreo câţiva centimetrii cubi în stare lichidă. Într-adevăr, materialele de referinţă sunt adesea folosite ca materiale de laborator într-un singur laborator, pe când materialele de referinţă certificate sunt produse la o scală mai largă. În anumite cazuri, oricum, materialele de referinţă sunt produse, de asemenea, la o scală mai largă (de exemplu, pentru studiile interlaboratoare). Consumul necesar de probă şi numărul laboratoarelor implicate în analizarea materialului dat dictează producţia cerută. Producătorul trebuie să fie echipat astfel încât să trateze cantităţi mari de material fără a modifica substanţial reprezentabilitatea analitică. Tratarea, de exemplu, a 3-5 kg materie primă reprezintă limita pentru echipamentul normal de laborator şi procesare manuală; pentru sorturi mai mari şi mai ales pentru volume mai mari este necesar să se mărească cu jumătate dimensiunea industrială.

Operaţiile tipice pentru prepararea materialelor de referinţă sunt: măcinarea, cernerea, filtrarea, amestecarea sau omogenizarea care se pot realiza doar în laboratoare speciale sau în industrie. Pasul cel mai sensibil şi dificil al preparării este stabilizarea; aceasta trebuie aprobată pentru fiecare caz şi trebuie să fie studiată în detaliu înaintea procesării, astfel încât să se păstreze cât mai mult posibil integritatea materialului. Uzual, materialele sunt uscate pentru a evita modificările chimice sau microbiologice. Aceasta se poate realiza prin încălzire-uscare (pentru sedimente) sau prin îngheţare-uscare, în funcţie de volatilitatea analiţilor şi a componenţilor matricei.

Unele materiale pot fi sterilizate cu radiaţi γ (sursa ^{60}Co). În realitate, acest tratament este principial posibil pentru materiale care se utilizează pentru determinarea elementelor din mulţi compuşi care se descompun sub iradierea γ (compuşi conservanţi sau pesticide). Îngheţarea materialelor este, de asemenea, posibilă, dar materialul rezultat poate fi utilizat doar o singură dată, deoarece reîngheţarea nu conduce la un material omogen. Materialul trebuie omogenizat şi păstrat în condiţii adecvate.

Pentru gaze şi lichide, omogenitatea nu reprezintă o problemă dificilă, însă stabilitatea cauzează probleme. Materialele solide sunt greu de omogenizat; s-a observat, oricum, că dacă (i) particulele materialului sunt mai mici de 125 μm, (ii) densitatea particulelor nu diferă cu un factor mai mare de 3-4, omogenitatea este suficientă pentru probe mai mici decât 100 mg. De aceea, în decursul măcinării este recomandată o omogenizare anterioară amănunţită. Din nefericire, particulele de mărime mică prezintă anumite neajunsuri care conduc la obţinerea unor materiale, care uzual, sunt mai uşor de analizat decât probele reale (extractibilitate mai bună a analiţilor sau o digestie mai uşoară a matricei datorită suprafeţei mari de contact). În plus, electrizarea statică poate cauza dificultăţi de sub-sampling pentru anumite

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

materiale cu particule foarte mici şi conţinut scăzut de apă (aşa cum s-a observat în cazul părului uman).

3.14.2.3. Omogenitatea

O sub-probă a unui material de referinţă poate fi utilizată în chimie numai o singură dată deoarece de obicei aceasta este distrusă pe durata analizei. De aceea, cantitatea de material din flacon sau fiolă trebuie să fie suficientă pentru a efectua una sau uneori mai multe determinări; cu cât sunt luate mai multe sub-probe, cu atât este mai mică şansa ca masa să fie încă aceeaşi.

O verificare a omogenităţii trebuie realizată pentru a avea siguranţa că între flacon sau fiolă sau între fiole nu sunt diferenţe de conţinut. O practică curentă a fost elaborată în cadrul Biroului de Referinţe al Comunităţii (CBR-Community Bureau of Reference) implică verificarea omogenităţii în felul următor: se fac 10 determinări identice ale analitului de interes din interiorul unui flacon (pentru o verifica omogenitatea din interiorul unui flacon) şi a unei determinări din flacoane luate separat la intervale regulate, în timpul procesului de îmbuteliere (2-5 % din flacoane pot fi utilizate pentru testarea omogenităţii între flacoane); coeficientul de variaţie (CV) obţinut poate fi comparat cu cel obţinut în faza finală a metodei (stabilit prin realizarea a 5 determinări identice pe o soluţie digerată). Într-o asemenea comparaţie cu un extract sau digerat, nu s-a luat în considerare influenţa factorului de siguranţă aleator asupra rezultatului, factor atribuit procedurii de extracţie sau digestie; de aceea, o asemenea comparaţie conduce doar la concluzii conservatoare.

Mărimea minimă a probei pentru care omogenitatea este satisfăcătoare trebuie verificată şi dată de către producător. Dincolo de acest nivel de consum, nesiguranţa datorată neomogenităţii contribuie semnificativ la nesiguranţa valorilor de referinţă (maxim 30 % incertitudine totală). O problemă în plus este cauzată de separarea în timpul transportului şi de depozitarea pe termen lung. O atenţie deosebită trebuie avută atunci când se ia o porţiune test din material, acesta trebuie reomogenizat în prealabil.

3.14.2.4. Stabilitatea

Proprietăţile materialului şi parametrii investigaţi trebuie să rămână neschimbaţi după perioade lungi de timp şi de aceea trebuie studiată durata termenului de stabilitate. Stabilitatea poate fi estimată prin evaluarea comportamentului materialului în condiţii de uzură accelerată la temperaturi ridicate. Biroul de Referinţe al Comunităţii (CBR) este implicat în mod curent în realizarea studiului stabilităţii materialelor de referinţă certificate la temperatura camerei şi la 35-40°C şi în a detecta evoluţia posibilă prin compararea rezultatelor obţinute cu probe păstrate la 20°C (la această temperatură modificările sunt neglijabile). Rezultatele obţinute la 20°C pot conduce la o evaluare a stabilităţii probei la temperatura laboratorului, în timp ce rezultatele obţinute la 40°C sunt utilizate pentru a evalua cazul condiţiilor cele mai rele (în timpul transportului) şi permit evaluarea stabilităţii materialului după perioade lungi de timp; este într-adevăr presupus faptul că o probă stabilă la +40°C timp de un an, poate fi stabilă la 20°C pentru o perioadă de timp mai lungă (Arrhenius). Această presupunere nu este valabilă în cazurile deteriorării datorate anumitor bacterii sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mucegaiurilor care au temperatura optimă a metabolismului lor cuprinse între 20-35°C; ştiind însă faptul că uzual apa este îndepărtată până la un conţinut mai mic de 5 % din masă, sau că probele sunt iradiate cu radiaţii γ pentru a reduce numărul bacteriilor, avem încrederea că asemenea deteriorări nu au loc. Etichetele privind stabilitatea trebuie realizate la intervale regulate de timp (trei ani) după certificare.

3.14.3. Modalităţi de obţinere a valorilor de referinţă şi a valorilor de referinţă certificate

Pentru obţinerea valorilor de referinţă pentru materialele de referinţă (RM) se pot utiliza mai multe abordări tehnice validate, una dintre aceste abordări constând în utilizarea metodei într-un singur laborator care este experimentat şi a dat dovada unei bune performanţe şi la determinarea conţinutului de elemente sau compuşi de interes împreună cu factorul de nesiguranţă analitică. Este de subliniat aici că această valoare este realizată în scopul de a fi utilizată pentru verificarea reproductibilităţii pe termen lung a laboratorului; într-adevăr, dacă laboratorul are o deviaţie sistematică la utilizarea unei singure metode valoarea obţinută nu este exactă, corectă. În plus, utilizarea unei singure metode într-un laborator nu dă o estimare exactă a factorului de nesiguranţă, care ar putea fi obţinută prin alte metode. Dacă un singur laborator s-a dovedit a fi capabil să realizeze o analiză cu o anumită exactitate şi precizie, valoarea trebuie să fie extrem de evoluată.

O altă abordare adoptată mai des constă în utilizarea mai multor metode independente în cadrul unui singur laborator. Rezultatele devin mai sigure atunci când două sau mai multe metode independente dau acelaşi rezultat.

Valoarea de referinţă certificată trebuie să fie o estimare exactă, sigură a factorului de nesiguranţă. Ghidul ISO/IEC 35 dă mai multe abordări tehnice validate pentru certificarea unui material de referinţă. În funcţie de materialul de referinţă certificat (CRM) şi de parametrul certificat, pot exista diferenţe în abordarea aplicată. O metodă de certificare a unui parametru al unui material de referinţă utilizată într-un singur laborator se numeşte "metodă definitivă" (de exemplu, spectrometria de masă cu diluţie izotopică utilizată în analiza de urme anorganice). Acest laborator poate avea o carenţă (de fapt, s-a observat adesea că rezultatele metodelor definitive pot fi eronate datorită insuficienţelor operatorului sau din alte motive) şi de aceea valorile certificate pot fi greşite. Această metodă de utilizare a rezultatelor unei singure metode într-un singur laborator, nu poate da o estimare corectă a factorului de nesiguranţă. În plus, asemenea "metode definitive" sunt rare în analiza de urme a substanţelor organice şi pot prezenta dificultăţi în câteva analize anorganice (de exemplu, la determinarea mercurului prin spectrometrie de masă cu diluţie izotopică cu plasmă cuplată inductiv din ţesuturi de peşte, cantităţi mari de metilmercur pot interfera în etapa de ionizare). Abordarea adoptată mai des constă în utilizarea unor metode independente, incluzând şi o metodă definitivă acolo unde este posibil. Certificarea devine posibilă atunci când este disponibilă o evidenţă suficientă că două sau mai multe metode independente aplicate în laboratoare de calitate diferite dau aceleaşi rezultate.

Asemenea laboratoare trebuie să lucreze sub un regim strict de asigurare a calităţii. Este clar că o condiţie de bază pentru laboratoare, ca să evite erorile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistematice, este aceea a unei calibrări corecte realizată pe toate aparatele utilizate. Substanţele cu ajutorul cărora se realizează calibrarea trebuie să aibă puritate adecvată şi stoechiometrie cunoscută (trebuie luate precauţii speciale în cazul în care toate laboratoarele utilizează aceeaşi substanţă de calibrare şi există doar un singur înlocuitor) şi trebuie folosiţi solvenţi şi reactivi puri. Trebuie să se cunoască cu exactitate randamentul reacţiei chimice şi trebuie luate precauţii ca să se evite pierderile (formarea compuşilor insolubili sau volatili, extracţia incompletă) şi contaminarea. Dacă rezultatele tuturor metodelor diferite de analiză (compararea metodelor) aplicate în laboratoare diferite, lucrând independent (compararea laboratoarelor) sunt în acord (deci asemănătoare) se poate concluziona că eroarea fiecărei metode este neglijabilă şi că valoarea medie a rezultatelor este cea mai bună aproximare a valorii adevărate.

3.14.4. Utilizarea materialelor de referinţă şi a materialelor de referinţă certificate în analiza chimică

Utilizarea materialelor de referinţă (RM) şi a materialelor de referinţă certificate a fost discutată în detaliu de către Taylor [88] şi Griepink şi Stoeppler [89]. Unele dintre principiile de bază reieşite din aceste discuţii vor fi prezentate în cele ce urmează:

3.14.4.1.Rolul materialelor de referinţă şi utilizarea lor

În principiu materialele de referinţă pot fi:

a) soluţii pure utilizate pentru testarea metodelor pentru analizele anorganice;

b) materiale intenţionate a testa o etapă sau mai multe etape ale unei proceduri analitice (în analiza organică sau în analizele de speciere, puritatea extractului sau a soluţiei pentru testarea procedurilor de spălare, proba pentru evaluarea gradului de extracţie).

c) materiale de referinţă de laborator având o compoziţie apropiată de cea a matricei ce urmează a fi analizată (incluzând constituenţii minori sau în urme de interes) de către beneficiar şi care are un conţinut cunoscut; aceste materiale se pot produce în laboratoare ca să verifice reproductibilitatea pe termen lung a analizelor de rutină şi pot fi utilizate pentru evaluarea performanţelor laboratoarelor în comparaţii internaţionale.

Referitor la utilizarea materialelor în analiza chimică pot fi identificate următoarele direcţii:

A-Utilizarea materialelor de referinţă în schemele de control statistic. Materialele de referinţă pot fi utilizate pentru verificarea pe termen lung a reproductibilităţii unei metode de setare a graficelor de control. Metoda este considerată a fi un control statistic al fluctuaţiilor în rezultatele luate la întâmplare sau nestatistic, graficele putând fi făcute să detecteze posibilele fluctuaţii statistice. Un grafic (diagramă) de control este o reprezentare grafică a rezultatelor obţinute pe un material de referinţă în timp. Un material de referinţă trebuie să fie analizat cu 10-20 probe necunsocute. Pentru a putea detecta fluctuaţiile neîntâmplătoare în analizele reale, materialele de referinţă utilizate trebuie să pună aceeaşi problemă sau probleme similare chimistului analist ca şi probele necunoscute (similitudine analitică) şi compoziţia sa trebuie să fie omogenă şi stabilă în timp.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O diagramă de control tip Shewart (fig. 3.42. şi 3.43.) descrie temele de labórator pentru fiecare material de referinţă analizat la un moment de timp; valorile obţinute ($\bar{x}$) sau diferenţa între valorile duble (R). Diagrama valorilor $\bar{x}$ prezintă linii care au o probabilitate de fluctuaţie de 95 sau 99% care începe din originea sistemului de axe. Aceste linii sunt pentru "avertizare" (alarmă) şi respectiv "acţiune" (fig. 3.42). Rezultatele unei metode sunt considerate a fi în afara controlului dacă (1) limita de control superioară sau inferioară este depăşită ("acţiune"), (2) aceeaşi "linie de alarmă" este depăşită de două ori succesiv şi (3) mai mult de zece măsurări succesive sunt de aceeaş parte a liniei valorii ţintă (linia "medie").

Pentru o detecţie mai rapidă a erorilor sistematice, pot fi utilizate diagramele "Cusum" (suma cumulativă) (fig. 3.43.)

În aceste diagrame, suma cumulativă a diferenţelor între valorile de bază şi valorile probabile sunt reprezentate în funcţie de rezultatul obţinut la momentul i ($S_i = \sum \bar{x}_i - \bar{x}_{ref}$) în care S_i este suma cumulativă, $\bar{x}_i$ este valoarea măsurată şi $\bar{x}_{ref}$ este valoarea de referinţă. Ca diferenţe cumulate, $\bar{x}_{ref}$ trebuie să fie exact cunoscută; uneori sunt preferate materiale de referinţă certificate în acest caz.

Rezultatele pentru controlul probelor

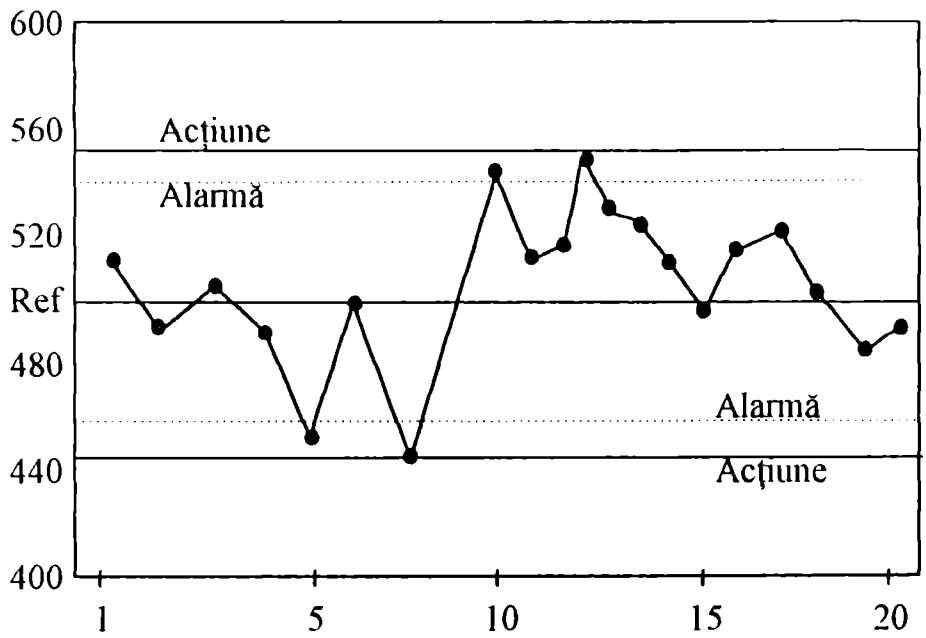


Figura 3.42. - Diagramă de valori (unităţi arbitrare), este valoarea obţinută la fiecare ocazie de analiză. Liniile de alarmă şi de acţiune corespund unui risc de 5 % sau 1 % în care rezultatul nu aparţine întregii populaţii a rezultatelor (sau cu alte cuvinte, că o fluctuaţie are posibilitatea de 95 sau 98 % faţă de originea sistematică) [87].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

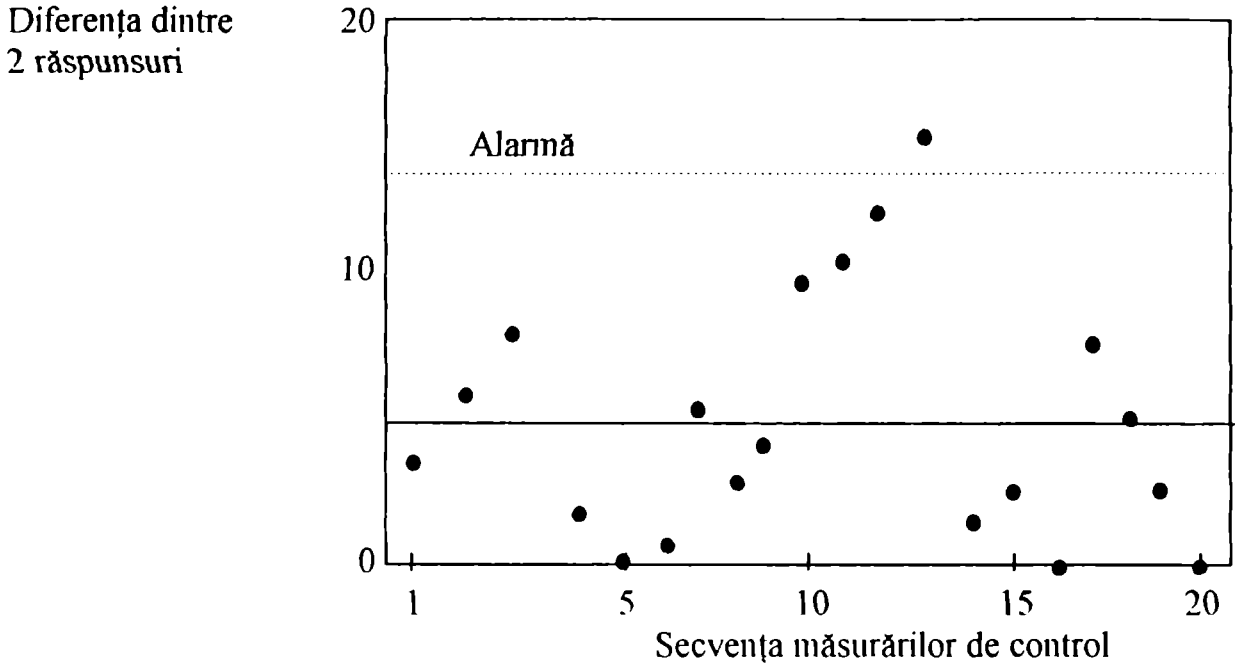


Figura 3.43. - Exemplu de diagramă -R (unităţi arbitrare). R este diferenţa între două determinări [87].

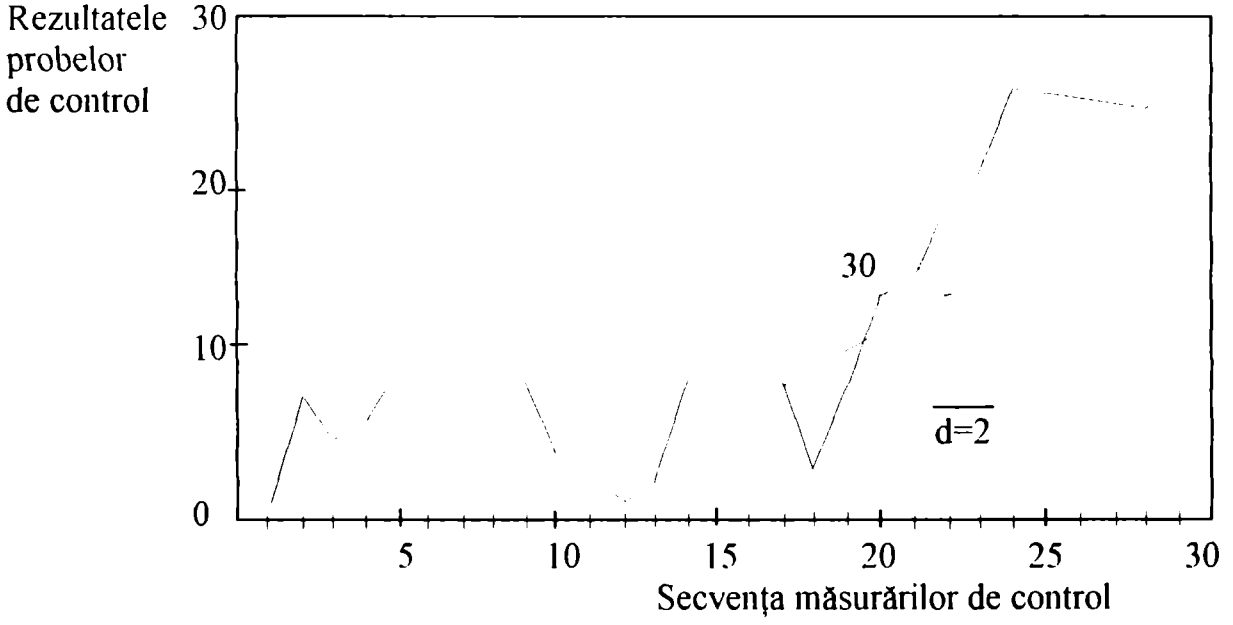


Figura 3.44. - Exemplu de diagramă "cusum" (unităţi arbitrare). Suma diferenţelor între rezultat şi o valoare de referinţă sunt reprezentate în timp [87].

B-Utilizarea materialelor de referinţă în intercomparaţii

Materialele de referinţă pot fi utilizate la evaluarea performanţelor tehnicilor analitice în intercomparaţii. Acestea pot fi soluţii sau extracte ale părţii testate a metodei analitice (de exemplu, detecţia, separarea) sau probe reprezentative pentru diferite tipuri de analize ce vor fi realizate pentru testarea întregii proceduri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materialele de referinţă pentru intercomparaţie sunt distribuite către participanţi printr-un laborator central; acestea sunt necesare pentru a realiza un număr dat de determinări identice a unui analit(i) specificat(i). Rezultatele pot fi discutate în întruniri tehnice unde sursele de erori sunt identificate şi pot fi în cele din urmă înlăturate în laborator. Prin compararea diferitelor tehnici cu diferite etape analitice (de exemplu, extracţie, separare, derivatizare, detecţie diferită) sursele de erori pot fi detectate. În mod asemănător, performanţa unui laborator cu o tehnică dată poate fi evaluată prin compararea rezultatelor obţinute de acest laborator cu cele ale altor laboratoare utilizând aceeaşi tehnică. Ca urmare, este absolut necesar ca materialele de referinţă să fie omogene şi stabile.

Discrepanţele identificate în exerciţiile interlaboratoare sunt discutate cu exactitate în diferite organizaţii care, pe rând, sunt cunoscute a fi cele mai bune şi care realizează un control de calitate al analizelor. Exemple tipice, bazate pe intercomparaţii organizate de către BCR, ilustrează acest scop: unele exemple pot fi prezentate, chiar dacă o majoritate a laboratoarelor este în concordanţă, rezultatele pot fi eronate. Statisticile detectează valorile extreme; acestea pot fi valori exacte. Oricum, astfel de erori nu sunt rare când sunt implicate tehnici cu diferite etape analitice. Acest lucru a fost demonstrat prin intercomparaţii pe hexaclorodibenzofuran în care doar un singur laborator, dintr-un grup de 10, a putut dovedi o separare completă a doi compuşi (F 118 şi F119) în timp ce alte laboratoare nu au putut separa aceşti compuşi utilizând procedeul lor şi au raportat o valoare doar pentru F118 (corespunzând de fapt sumei F 118-F 119); singurul laborator a fost identificat ca un extrem dar, oricum, a fost singurul care a furnizat date exacte. Un alt exemplu de discrepanţă a fost suspectată a se datora unei digestii incomplete o mercurului organic utilizând proceduri cu microunde pentru analiza mercurului total din peşte; alte investigaţii au arătat, oricum, că problemele sunt, mai curând, legate de detecţia ICP-MS. Aceste exemple arată că orice eforturi s-ar face în îmbunătăţirea calităţii analizei chimice şi ce ar obţine experienţa acumulată, grijă sporită trebuie acordată pentru a realiza o asigurare a bunei calităţi care niciodată nu poate deveni un standard al practicii de rutină.

De asemena, intercomparaţiile trebuiesc considerate ca un instrument bun în desemnarea unei companii de certificare întrucât aceste exerciţii permit: (i) testarea şi prepararea unui posibil material de referinţă (omogenitate, stabilitate), (ii) detectarea şi îndreptarea surselor de erori sistematice şi (iii) selectarea unui grup de laboratoare expert. Aceste exerciţii sunt utile pentru stabilirea unei liste de verificare care ar trebui utilizată de către participanţi pentru a obţine un control bun al calităţii analizelor; acestea se referă la precauţiile ce trebuiesc luate pentru a evita erorile sistematice ce duc la pierderi sau contaminări în diferite etape ale procedeurilor analitice, de exemplu, preparare (de exemplu, erori în cântărire, diluare, etc.), extracţie/digestie (de exemplu, risc de adsorbţie şi desorbţie, contaminarea de către reactiv, etc.), derivatizare sau separare (de exemplu, regăsire incompletă), detecţie (de exemplu, interferenţe) şi calibrare (de exemplu, calibranţii nu sunt suficient de puri, nu se verifică stoechimetria).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.14.4.2. Rolul materialelor de referință certificate

Materialele de referință certificate sunt cunoscute și sub denumirea de "materiale de referință standard", denumire recunoscută de unele organizații internaționale. Utilizarea materialelor de referință certificate reprezintă una dintre căile spre corectitudine. Materialele de referință certificate pot fi diferite, ținând cont de următoarele trei categorii principale:

a) substanțe pure sau soluții utilizate pentru calibrare și/sau identificare;

b) materiale de referință matrice care, pe departe a fi posibil, reprezintă matricea care urmează a fi analizată de către beneficiar și care are un conținut verificat (asemenea materiale sunt destinate pentru verificarea proceselor de măsură). Aceste materiale pot fi utilizate pentru calibrarea unui anumit tip de instrument de măsură (spectrometria de emisie atomică în scânteie în VIZ și UV, spectrometria de fluorescență de raze X și acele tehnici care cer o calibrare cu un material similar matricei analizate).

c) definite metodologic, materialele de referință pentru parametrii ca: filtrarea sau repartiția fracțiilor solubile ale elementelor în urme din soluri, cenușe și zgură: biodisponibilitatea anumitor elemente; extractibilitatea pesticidelor în cloroform, etc...., valoarea certificată este definită prin aplicarea metodei urmărind un protocol analitic foarte strict.

Materialele de referință certificate sunt produse de înaltă valoare. Producerea și certificarea lor este foarte costisitoare (sute de mii de ECU) și de aceea trebuie păstrate doar pentru verificarea finală a procedurilor analitice și nu pentru analiza de rutină. Materialele de referință certificate sunt, în general, produse în cantități mari și sunt utilizate în scopuri diferite: calibrare, dobândirea exactității și demonstrarea echivalenței metodelor.

Referitor la utilizarea materialelor de referință certificate în analiza chimică pot fi amintite următoarele direcții:

A-Calibrarea

Materialele de referință certificate pot fi utilizate pentru calibrare (de exemplu, PAH pure produse de Agenția de Protecție a Mediului a Statelor Unite). Matricile materialelor de referință certificate nu trebuie să fie folosite în scopuri de calibrare în afara cazurilor în care calibrările respective nu sunt potrivite. În anumite cazuri totuși, anumite metode (de exemplu, spectrometria de masă cu ionizare în scânteie, fluorescența de raze X) sunt calibrate cu matricea materialului de referință similar, matrice caracterizată total (de exemplu, metale, aliaje, cimenturi). Pentru asemenea metode, exactitatea poate fi obținută când sunt folosite pentru calibrare materiale de referință certificate.

B-Obținerea exactității

Când se pune la punct o nouă metodă analitică sau se realizează aparate noi, și după ce se face evaluarea tuturor punctelor lor critice, analistul certifică exactitatea rezultatelor obținute. În mod obișnuit, rezultatele vor fi comparate cu cele obținute printr-o metodă clasică. Aceasta implică faptul că metoda clasică este sub control total în laborator. Cu toate acestea, câțiva factori critici, cum ar fi contaminarea laboratorului, nu pot fi rezolvați într-un singur laborator ci vor fi cercetați extern prin participarea la studii interlaboratoare potrivite. Aceasta permite utilizarea spre comparare a rezultatelor laboratorului cu cele ale altor laboratoare. Un material de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

referință certificat poate fi utilizat la testarea unei metode standardizate când se aplică *pentru prima oară* într-un laborator.

În multe analize chimice, procesele de măsurare conțin etape în care proba este distrusă fizic (de exemplu, dezagregările acide, topirile, uscarea cenușilor) sau analiții de determinat sun extrași din matrice. Asigurarea exactității este necesară pentru a *demonstra că* pe durata unui astfel de tratament al probei nu au loc pierderi sau contaminare. Toate procedeele analitice pot fi verificate prin folosirea unui material de referință certificat cu o matrice similară probei necunoscute. Neconcordanța între valoarea certificată și valoarea determinată de laborator indică o eroare sau erori în procedura analitică.

C-Alte utilizări ale materialelor de referință certificate

De asemena, materialele de referință certificate pot servi la demonstrarea echivalenței metodelor, permițând laboratoarelor dezvoltarea unei noi instrumentații analitice. Analistul poate compara performanțele unei astfel de metode cu a aceleiași din alte laboratoare care nu au nevoie de intercomparare. O asemenea utilizare este totuși esențială atunci când este necesară armonizarea măsurărilor la un nivel internațional.

3.14.5. Furnizori de materiale de referință

În prezent există un număr de furnizori de materiale de referință certificate pentru diferite domenii ale analizei. Unii dintre aceștia sunt specializați într-un anumit domeniu de interes (de exemplu, Consiliul Național de Cercetare Canadian, NRCC, este specializat în analizele marine). Două organisme importante: Institutul Național de Știință și Tehnologie, NIST al SUA și Biroul de Referințe al Comunității Europene, Comisia Comunității Europene, Belgia, acoperă unele domenii și asigură valabilitatea materialelor de referință corespunzătoare loturilor mari de materiale produse [90, 91]. Agenția Internațională pentru Energie Atomică de la Viena furnizează în special materiale pentru măsurările nucleare, dar și câteva materiale de referință certificate care sunt disponibile. Există, de asemenea, diferite redactări despre materiale de referință certificate existente în mai multe domenii specializate; de exemplu, monitorizarea marină (baza de date NOAA). Sursa majoră de informație despre materialele de referință, este totuși, Banca de Date COMAR, care este un proiect comun realizat între Laboratorul Național de Încercări (Paris, Franța), Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (Berlin, Germania) și Laboratorul Național de Fizică (Teddington, Marea Britanie) [87, 92].

3.14.6. Materiale de referință certificate pentru analiza mediului

Materialele de referință certificate pentru monitorizarea mediului sunt în principal materiale certificate pentru chimie, biochimie, microbiologie sau uneori parametrii fizici [93-95]. Matricile clasice, cum ar fi sedimentele și apa, sunt analizate pentru monitorizarea mediului, urmărindu-se determinarea unei serii de elemente și componenți (de exemplu, componenți majori, metale grele, specii chimice, pesticide, dioxime, etc...). Materialele de referința certificate reprezintă instrumentul necesar pentru validarea finală a metodelor utilizate în compania de monitorizare. Materialele de referință certificate existente sunt în principal sedimente din râuri, lacuri, estuare și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mări, cât şi ape dulci, subterane şi de mare, certificate pentru urmele de elemente sau urmele organice.

Ţesuturile animale sau de plante sunt utilizate, de asemenea, în analizele de mediu şi servesc la evaluarea contaminării globale a mediului dar şi pentru că sunt reprezentative pentru contaminarea sistemului alimentar; materialele de referinţă certificate produse până acum, în acest scop, includ ţesuturi de midie, stridie, crevete şi plancton cât şi plante acvatice (ca de exemplu, lăptucă de mare) şi plante terestre (iarbă folosită ca furaj, fân) [93].

Mai multe produse industriale, ca de exemplu, cărbuni, pot servi la evaluarea economică a materialelor cât şi la testarea contaminării potenţiale prin anumiţi compuşi toxici sau elemente toxice.

3.14.7. Materiale de referinţă certificate pentru analizele clinice

Determinările de exactitate în domeniul chimiei analitice au o importanţă particulară; acestea, într-adevăr, servesc ca bază pentru adaptarea metodelor de referinţă, care sunt utilizate în număr mare de organizaţii. Materialele de referinţă ca sângele (lipofilizat) sunt adesea utilizate pentru controlul de calitate al elementelor toxice (Cd, Pb) sau al grupei de elemente (Li, Ca, Mg) şi a hormonilor (de exemplu, cortizol, progesteron) [93].

Proteinele purificate parţial sau în profunzime sunt utilizate pentru calibrarea tromboplastinelor utilizate în determinarea timpului de coagulare al plasmei. Enzimele purificate parţial sau în profunzime sunt utilizate în a ajuta standardizarea rezultatelor măsurărilor de concentraţii catalitice a enzimelor; enzimele de cel mai mare interes sunt: γ-glutamiltransferaza, fosfataza alcalină, alanin-aminotransferaza, etc.

Producătorii de aparatură analitică produc şi materiale de referinţă de ser pentru controlarea calităţii măsurării parametrilor biochimici. În cele mai multe cazuri aceste materiale de referinţă nu sunt comparabile de la un producător la altul, ceea ce conduce la cea mai înaltă necesitate de producere a materialelor de referinţă certificate.

3.14.8. Materiale de referinţă certificate pentru analiza alimentelor

Măsurările pentru alimente şi agricultură joacă un rol cheie în mai multe domenii şi anume pentru nutriţia umană şi animală, controlul substanţelor nedorite din alimente şi furaje şi pentru determinarea valorii alimentare a produselor agroindustriale. Materiale pentru hrana umană, ca de exemplu, carnea, cerealele şi laptele, sunt analizate uzual pentru determinarea conţinutului de substanţe organice toxice (PAH, PCB) sau substanţe anorganice (metale grele, elemente esenţiale), azotaţi şi pesticide precum şi pentru calitatea lor nutriţională; alte substanţe, de exemplu toxinele moluştelor, microtoxinele şi aminele heterociclice sunt, de asemenea, luate în considerare. Proprietăţile nutriţionale, (de exemplu, acizi graşi, steroli, totalitatea grăsimilor, proteinelor, carbohidraţilor, uleiurilor şi vitaminele solubile) sunt, de asemenea, luate în considerare în matricile vegetalelor, uleiurilor, laptelui, grăsimii animale, ţesuturilor musculare şi ficatului, făinii, pâinii, etc. În final, produsele farmaceutice veterinare sunt analizate în urina animală, muschi, ficat cât şi ouă [93].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este clar că acestea au nevoie de o creştere a producţiei materialelor de referinţă certificate în domeniul analizelor produselor alimentare şi agricole, pentru a obţine un control analitic de bună calitate.

3.14.9. COMAR-Baza internaţională de date pentru materiale de referinţă certificate

Cu peste 200 de producători de materiale de referinţă (RM) din întreaga lume, în prezent ar fi foarte dificil de ales cel mai bun material de referinţă pentru o anumită aplicaţie. De aceea a fost creată şi dezvoltată baza de date COMAR (The International Database for Certified Reference Materials) pentru a ajuta oamenii de ştiinţă în găsirea materialului de referinţă necesar lor [92].

Aşa cum s-a menţionat anterior, necesitatea pentru măsurări exacte a devenit de mare importanţă pentru ştiinţă şi societate datorită cerinţelor tot mai complexe şi mai pretenţioase. În vederea asigurării unor asemenea măsurări sigure, este recunoscut că într-un laborator analitic trebuie implementată necesitatea cunoaşterii sistemului de asigurare a calităţii, construită sub aprecierea în trei părţi, utilizând metodologia validării, participarea în scheme de testare a eficienţei când este potrivit, utilizarea materialelor de referinţă certificate (CRMs) şi folosirea adecvată a analiştilor calificaţi.

Dintre acestea, utilizarea materialelor de referinţă certificate este probabil singura cerinţă cea mai importantă deoarece materialul de referinţă certificat acţionează ca o verigă a trasabilităţii sistemului internaţional SI de măsurare. Prin aplicarea unui material de referinţă certificat a cărei matrice şi compoziţie analitică se potriveşte cât se poate de bine cu cea a probei de analizat, este posibil pentru analist să se asigure că măsurările au fost efectuate la nivelul de acurateţe cerut.

Structura bazei de date permite utilizatorului să aleagă întâi o categorie principală pentru a se apropia în căutare (fig. 3.45).

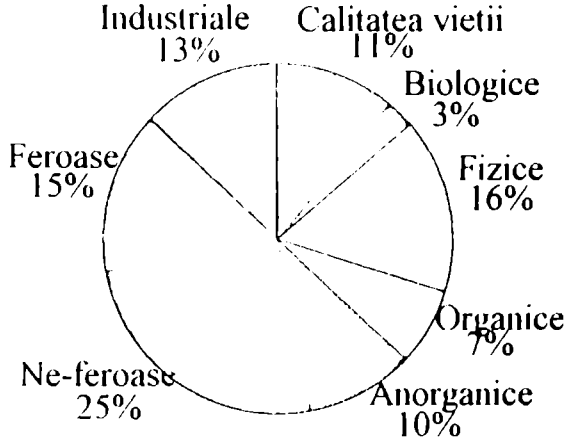


Figura 3.45.- Distribuţia domeniilor de aplicare, bazată pe CRMs 8850 din 1994.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A-Domenii de aplicare

A1-Materiale de referinţă feroase

Materiale de referinţă din materiale pure pentru industria oţelului
Oţeluri nealiate (Clasificare Euronorm)
Oţeluri slab aliate (Clasificare Euronorm)
Oţeluri înalt aliate (Clasificare Euronorm)
Materii brute
Produşi secundari
Fier turnat
Aliaje speciale (Clasificare Euronorm)
Alte RM pentru industria oţelului

A2-Materiale de referinţă neferoase

Materiale de referinţă pure pentru industria neferoasă
Litiu, beriliu, metale alcaline şi alcalino-pământoase
Aluminiu, magneziu, siliciu şi aliaje
Cupru, zinc, plumb, staniu, bismut şi aliaje
Nichel, cobalt, crom şi metale refractare
Metale preţioase şi aliaje
Metale rare, toriu, uraniu şi elemente transuranice
Materii brute şi produşi secundari
Alte materiale de referinţă pentru analizele neferoase

A3-Materiale de referinţă anorganice

Produse de interes general şi reactivi puri
Roci, soluri
Sticle, refractare, ceramice, fibre minerale
Fertilizanţi
Gaze anorganice şi amestecuri de gaze
Acizi şi baze industriali
Oxizi, săruri
Alte materiale de referinţă anorganice

A4-Materiale de referinţă pentru calitatea vieţii

Mediu
Alimente
Produse de consum
Agricultură: soluri şi plante
Control legal: criminalistică

A5-Materiale de referinţă organice

Materiale de referinţă organice pure
Produse petroliere şi derivaţi de cărbune
Produse de bază sintetice şi intermediari mari
Compuşi organici comuni: solvenţi, gaze şi amestecuri de gaze
Plastice şi cauciucuri, fibre organice
Culori, lacuri, vopsele
Cosmetice, surfactanţi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pesticide şi fitocide
Chimicale fine
Alte materiale de referinţă organice

A6-Materiale de referinţă pentru proprietăţi fizice şi tehnice

Materiale de referinţă cu proprietăţi optice
Materiale de referinţă cu proprietăţi mecanice
Materiale de referinţă cu proprietăţi electrice şi magnetice
Materiale de referinţă pentru frecvenţă
Materiale de referinţă pentru radioactivitate, radionuclizi izotopici
Materiale de referinţă pentru termodinamică
Materiale de referinţă pentru proprietăţi fizico-chimice
Alte materiale de referinţă pentru proprietăţi fizice şi tehnice

A7-Materiale de referinţă biologice şi clinice

Medicină generală
Chimie clinică
Patologie şi histologie
Hematologie şi citologie
Imunohematologie, transfuzie, transplant
Imunologie
Parazitologie
Bacteriologie şi microbiologie
Virologie
Alte materiale de referinţă biologice şi clinice

A8-Materiale de referinţă pentru industrie

Materiale brute şi produse semi-finite
Constucţii, munci publice
Comunicaţii în transporturi
Electricitate, electronice, industria calculatoarelor
Tehnici de măsurare şi de testare
Combustibili
Alte materiale de referinţă pentru industrie

B-Informaţii furnizate de baza de date despre fiecare material de referinţă certificat

Compoziţia chimică (notaţia chimică standard)
Compoziţia moleculară (CAS-RN)
Proprietăţi fizice (ISO-Colecţia de standarde no. 2)
Proprietăţi convenţionale (standardizarea definiţiilor)
Forma şi aspectul probelor. De exemplu:
- produse realizate manual
- cilindri şi dopuri de închidere
- plăci, discuri
- lingouri, globule neprelucrate, bare şi fire
- cristale, monocristale şi bicristale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chips-uri, granule
pudre
lichide
gaze
Țara de origine
Producător (adresa poştală, telefon, fax, telex şi nume de contact)
Referințe (codul produsului, comentarii).

C-Disponibilitatea bazei de date şi modul de lucru cu aceasta

Anumite laboratoare de analiză şi testare chimică doresc să ia în considerare baza de date COMAR în vederea îmbunătățirii siguranței măsurărilor sau de a ajuta dezvoltarea unei noi metodologii. În vederea realizării acestui obiectiv este posibil să se contacteze centrul național codificat, corespunzător (tabelul 3.16) prin serviciul său de informare liberă.

Tabelul 3.16. -Producători de materiale de referință certificate

Codul nr.	Producătorul	Adresa
01001	Programul de măsurare şi testare al Comisiei de Cooperare Europeană	Welstrat 200, Rue de la Loi, B-1049 Brussels, Belgium
01003	Australian Gouvernment Analytical Laboratories	PO Box 83, Cottesloe, Western Australia 6011
01006	Glowny Urazad Mar Central Office of Measures	PLOO-950 Warsaw, PO Box P10 Poland
0302	American Oil Chemists Society (AOCS)	PO Box 3489, Champaign IL 61826-3849
0303	College of American Photologists Standard and Reference Materials	325 Waukegan Road Northfield IL 60093-2750
12001	MINTEK Analitical Science Division for South African Bureau of Standards (SABS)	Private bag X 3015 Randburg 2125 South Africa
0301	National Institute of Standards and Technology; Standard Reference Materials Program	Building 202, Room 215 Gaithersburg, MO 20899
04001	Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung	Fachgruppe 1.4.; Unter den Eichen 87, 1000-Berlin 45, Germany
04015	Physikalisch -Technische Bundesanstalt	laboratorium 3.23, Bundesoller 100, W-3300 Braunschweig, Germany
04030	Institute of non-Ferrous Metals	5-Sowinskiego Street, 44-100 Gliwice, Poland
05001	Laboratory of the Government Chemist (LGC) Office of	TW 11 OLY Teddington Great Britain

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	Reference Materials (ORM)	
05003	Bureau of Analysed Samples Ltd	Mr. P. D. Ridsdale Newham Hall, Newby TSB 9EA Middlesbourg, Great Britain
05009	MBH Analytical Ltd.	Mr. D. J. Willis, Holand House, Queens Road, EN 5 4DJ Barnet, Great Britain
05020	Canadian Centr. Ref. Matls.	Prof. |Met|, Mauren Leaver, 55 Booth Street, K1A OG1, Ottawa, Canada
06451	UNIM (formerly VNIIMSO)	Mr. Leonov, Krasnoarmeiskaya Street 4, 620219 Ekaterinburg, GSP-824, CEI.
07004	Chemicals Insp. & Testing Inst.	Mr. Hiroatsu Iijima 1-1, 4-Chome, Higashi-Mukojima Sumida-Ku, Tokyo 131, Japan
09003	Nat'l Council for Cement and Building Materials	M.10 South Ektensian 11, Ring Road, 110049 New Delhi, India
09004	Deffence Metallurgical Research Lab., Dr. K. S. Krishnan Road, National Physical Lab., Material Characterization Division	New Delhi-110012 India
09005	Instituto de Pesquisas Technologicas, AAQMR, Cidade Univ Armando de Salles	Oliveira-Butana, CEP, 05508 Sao-Paolo-SP Brazil
10001	Nederlands Neetinstituut	PO Box 654, 2600 AR Delf (NL) Schoemakerstraat 97 2628 VK Delft (NL)
90061	Institute fur Reference Materials und Measurements, CEC Geel Establishment	Steenwing op Retie B-2440 Geel Belgium
90225	Onzagas Meresugyi Havital National Office of Measures	H-1531 Budapest Pf 19, Hungary
90288	Swedish Institute of Metals Research	Drotting Kristians vag 48, S-114028, Stockholm, Sweden
90295	US Department of Energy, New Brunswick Laboratory	9800 South Cass Avenue Argonne, IL 60439

Baza de date poate fi instalată pe un computer personal IBM-compatibil. Cerinţele pentru utilizare sunt de aproximativ 20 MB spaţiu liber pe hard disk, 520 kB/RAM şi un floppy disc drive de 1,4 MB.

Baza de date poate fi operată în engleză, franceză sau germană. Recuperarea informaţiilor din baza de date este o proprietate a acesteia. Este posibil să fie explorată prin următoarele criterii:

-domeniile de aplicare

-forma materialelor de referinţă certificate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-ţara de origine
-producătorul
-valoarea certificată (deasupra şi sub domeniul valorii)

Mai mult, o cercetare în descrierea materialelor de referinţă certificate este disponibilă, astfel este posibil să se utilizeze cuvinte cheie asemenea SOIL, SEDIMENT, FLOUR. În toate aceste cazuri utilizatorul poate opera baza de date în modurile AND/OR/NOT. Este disponibilă o cale de salvare pentru selectarea moleculelor, proprietăţilor fizice şi convenţionale, producătorilor şi ţărilor pe durata interogării.

În concluzie, baza de date COMAR este un instrument folositor pentru a obţine informaţii din toate domeniile materialelor de referinţă certificate. Cu un program simplu este posibil să se extragă şi vizualizeze informaţii pentru scopuri specifice, de exemplu, disponibilitatea materialelor de referinţă certificate în domeniul metalelor grele în produsele alimentare sau soluri. Poate fi observată necesitatea dezvoltării de noi materiale de referinţă certificate în diferite domenii. Pentru producţia de noi materiale de referinţă certificate va fi posibil să se estimeze nesiguranţa posibilă într-un domeniu similar. Poate fi uşor realizată listarea specifică, sortarea pe domenii de aplicabilitate, producătorii sau ţările de origine. Actualizarea bazei de date COMAR este asigurată prin cooperarea unor instituţii care sunt destinate pentru materialele de referinţă certificate în ţările lor.

3.15. Managementul laboratorului analitic: menţinere şi schimbare

Un înţeles al managementului este acela "de a face faţă" şi oricine lucrează în management ştie că a face faţă, într-adevăr rezumă job-ul (activitatea). Aceasta implică a fi capabil de a echilibra o varietate de cerinţe conflictuale cu resurse limitate. Un exemplu de cerinţe în conflict este că managerul trebuie să menţină sau să îmbunătăţească rezultatele departamentului său cu resursele existente, găsindu-şi însă şi timp pentru a fi agentul de schimbare, care va înlocui acele resurse cu metode şi echipament pentru a fi pregătit pentru cerinţele viitoare. Acest conflict este relevant, în particular, pentru managerii laboratoarelor analitice. De asemenea, managerii trebuie să înveţe să se ocupe de multe alte probleme, inclusiv de oameni şi problemele lor, hârţogărie şi planificarea bugetului, nici una dintre ele nefiind uşoară pentru majoritatea oamenilor de ştiinţă. În primul rând, managerul laboratorului trebuie să-şi asume întreaga responsabilitate pentru produsul laboratorului, care constă, în principal, în rezultate analitice.

Este important de luat în considerare activitatea managerială. Două tipuri de management sunt prezentate în tabelul 3.14. În opinia lui E. J. Newman [96] prima coloană reprezintă ceea ce ar trebui să facă managerii, iar a doua coloană, cum este situaţia pentru majoritatea managerilor atâta timp cât majoritatea managerilor au fost aleşi pentru aptitudinile lor luptătoare şi el crede că acesta este rolul care li se potriveşte. Desigur, prima coloană este greoaie, dă câteva emoţii şi nu este în "concordanţă" cu imaginea eroică a managerului. Newman spune "sunt de acord că este amuzantă, dar nu când ne războim cu noi înşine luptând repetat cu aceleaşi forţuri" [96].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.14. Care este managementul real?

Planificare	sau	Preocuparea de crize
Organizare		Răspunsuri la întrebări
Control		Rezolvarea nemulțumirilor
Conducere		Remedierea defecțiunilor tehnice
Evaluare		Convocarea de întruniri urgente
Planificare în continuare		Mai mult entuziasm

În laboratoarele analitice managerii sunt preocupați, în particular, cu managementul măsurărilor. Resursele necesare pentru măsurări de încredere trebuie să includă un personal complet pregătit, echipament adecvat, metode analitice validate, reactivi controlați, materiale de referință trasabile și mediul corespunzător. Pentru a avea un nivel de încredere ridicat în datele analitice, trebuie luați în considerare și factori mai puțin direcți.

Când luăm în considerare calitatea datelor, trebuie să recunoaștem că beneficiarul serviciilor analitice este cel care decide dacă este furnizată calitatea, iar analistul este cel care înțelege factorii care contribuie la calitate. Cei trei contribuitori fundamentali la calitatea datelor analitice sunt: acuratețea necesară, timpul și costurile necesare pentru a o obține. Beneficiarii laboratorului trebuie consultați pentru a rezolva orice dificultate legată de alegerea procedeului analitic ce va fi utilizat pentru o problemă dată, având în vedere interacțiunea dintre acești trei factori. De obicei, ei nu știu despre domeniul și informațiile furnizate de tehnicile analitice, despre posibilități și probleme, dar știm astfel că noi trebuie să luăm inițiativa.

Este aceasta numai o diferență în modul cum au fost mereu lucrurile? Într-un sens, nu deoarece datoria de bază a managerului este constantă, dar schimbările în domeniul nostru au devenit așa de mari încât managerul laboratorului modern trăiește într-o situație calitativ diferită de cea experimentată cu două generații în urmă.

Când analiza clasică era încă activitatea preponderentă a laboratoarelor și celelalte tehnici erau mai puține, șeful era familiarizat cu majoritatea sau cu toate acestea. El sau ea putea superviza mult mai ușor activitatea, iar universitățile și colegiile puteau asigura educația și pregătirea destul de atotcuprinzător a studenților cu aceste tehnici. Managerii și personalul au venit pentru a dezvolta o înțelegere a multora dintre sursele erorilor ce apar în activitatea lor. Se pare că aceste zile nu se vor mai întoarce niciodată.

Nu este doar varietatea vastă a tehnicilor și a probelor disponibile și determinarea la concentrații așa de importantă, dar și sursele de erori au crescut ca număr. În analiza clasică eram mereu preocupați de pierderi și contaminări, puritatea reactivilor, posibilitatea ne-stoechiometriei și erori de calcul. Acum trebuie să adăugăm listei cel puțin performanța echipamentului, erori de calibrare, varianța măsurării instrumentului, erori de procesare a datelor, varianța matricei și purificarea probei. Mai mult, este nrecesar ceva mai mult decât doar chimia și fizica simple, pentru a le anticipa sau rezolva.

Programul "Măsurarea Analitică Valabilă" (VAM - Valid Analytical Measurements) condus de Laboratorul Chimiștilor Guvernamentali subliniază necesitatea asigurării, oriunde este posibil, ca următoarele patru componente să fie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

incluse în măsurarea analitică: metode validate adecvate, materiale de referinţă, teste de competenţă şi un sistem de asigurare a calităţii (QA). Pentru a asigura calitatea oricărei date trebuie să ne asigurăm că procesul şi produsul sunt controlate. Procesul este controlat prin intermediul unui sistem QA şi încrederea în el rezultă din acreditarea celei de-a treia părţi. Acest sistem asigură, cel puţin, ca laboratorul să aibă abilitatea de a furniza date care se potrivesc cu scopul său intenţionat.

Probe de control al calităţii (QC) analizate satisfăcător în acelaşi timp cu probele ne dau, de asemenea, încrederea că setul de anumite date de care suntem interesaţi îndeplinesc, într-adevăr cerinţele. Newman [96] susţine că fie un sistem de asigurare a calităţii fie controlul calităţii incluzând testarea competenţei nu vor da separat încrederea necesară. Pentru a sublinia diferenţa dintre QA şi QC, el ia un exemplu din sport. Astfel, în unele meciuri echipa de hochei testată poate obţine o performanţă credibilă asupra Australiei şi aceste meciuri, se poate spune, că îndeplinesc cerinţele de control al calităţii. "Dar echipa are capacitatea de a se comporta bine mereu, adică să îndeplinească cerinţele QA şi va avea ea capacitatea să se comporte astfel până va întrece australienii în capacităţile jucătorilor individuali? Vă las să decideţi singuri."

Referitor la controlul calităţii pot fi făcute două remarci. Una este despre varietatea de rutină şi este cea care ar trebui aplicată mereu. QC de rutină utilizează fiecare dintre următoarele: probe bine analizate; probe analizate independent; repetări; regăsiri; materiale de referinţă; testări cooperative şi colaborative; controlul blancurilor; alegerea învăţată a procedurii de calibrare; verificarea performanţei pe instrumente. Cealaltă remarcă se referă la legătura ocazională cu înţelepciunea dată de participarea la o schemă de testare a competenţei. O astfel de schemă utilizează rezultatele generale ale comparaţiei interlaborator a testelor pentru evaluarea performanţei tehnice a laboratoarelor participante. În principiu, aceasta este o metodă excelentă pentru judecarea calităţii datelor unui laborator, dar din nefericire alegerea schemelor disponibile pentru testarea competenţei nu este aşa de largă ca domeniul testelor analitice de laborator. Mai mult, rezultatele dau doar "instantanee" ale performanţei analitice pe parcursul anului şi astfel nu pot înlocui activităţile de rutină ale QC.

În fig. 3.46. este prezentată reprezentarea schematică a unui sistem al calităţii care include QA şi QC şi arată că QA şi QC sunt diferite, deşi ele se suprapun. Este păcat că unii analişti au impresia că asigurarea calităţii este un alt nume pentru controlul calităţii şi în ultimii ani în reviste analitice internaţionale au apărut lucrări ce descriu metodele pentru controlul calităţii ca metode de asigurare a calităţii. Ceea ce rămâne din sistemul calităţii în afară de QA şi QC include politica de management pentru calitate şi principiile şi aranjamentele organizaţionale ce rezultă din politică.

În Marea Britanie sunt utilizate o serie de standarde ale calităţii dintre care cele mai cunoscute standarde generale sunt BS EN ISO 9000 (primul BS 5750 [97]), Buna Practică de Producţie (GMP) [98] şi standardele specifice de laborator sunt Buna Practică de Laborator (GLP) [99] şi NAMAS [100, 101]. Ele toate necesită anumite trăsături pentru a fi adresate sistemelor de asigurare a calităţii în laborator incluzând: structura şi responsabilităţile organizaţiei; documentarea controlată a tuturor principiilor şi procedurilor; perfecţionarea personalului; controlul uzurii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

echipamentului şi menţinerea sa; programe şi înregistrări de calibrare; controlul tuturor consumabilelor; metode validate de testare; utilizarea materialelor de referinţă; proceduri de QC; audituri interne şi treceri în revistă; proceduri de acţiune colectivă şi înregistrări complete ale întregii activităţi depuse.

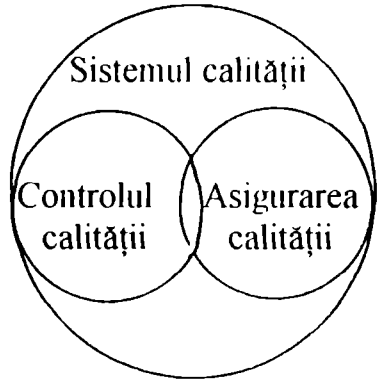


Figura 3.46. - Reprezentarea schematică a sistemului calităţii.

Este instructiv de văzut domeniile în care laboratoarele sunt cel mai posibil de a decădea de la cerinţele standardelor. Neconcordanţele prezentate mai jos rezumă propriile descoperiri ale lui Newman [96]. La examinarea unui număr de laboratoare, cu diferite ocazii, el le-a comparat cu cele găsite de alţi auditori şi există concordanţe: defecţiuni în utilizarea controlată a echipamentului; lipsa controlului documentat; îndepărtarea de la procedeele scrise; probleme cu responsabilităţile de management; examinarea neadecvată a pregătirii; deviaţii de la metodele de testare şi înregistrări incomplete.

Uneori este util să se ia în considerare o privire largă a termenilor calităţii care sunt, sau ar trebui să fie, de o reală valoare pentru manager. În primul rând, percepţia managerului şi a consumatorului, odată ce sistemul funcţionează satisfăcător, luate din percepţia auditorului Newman sunt: sistem auto-reglator; delegarea adecvată rezultând din perfecţionare şi încredere; resurse îmbunătăţite; comunicare mai bună; încredere sporită; management prin excepţie şi management prin inspecţie. În al doilea rând, cele trei ingrediente care sunt esenţiale pentru un sistem de management şi care trebuie considerate în etapele timpurii ale constituirii şi instalării unui laborator sunt prezentate în figura 3.47. Sunt indicate: documentarea, perfecţionarea şi auditarea, restul de implementare a sistemului este uşor.

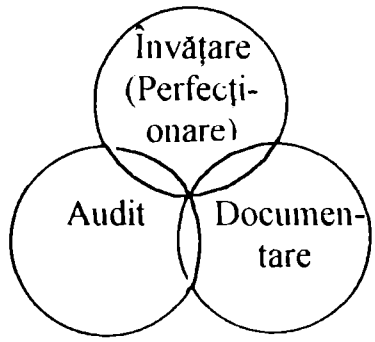


Figura 3.47. Părţile esenţiale ale unui sistem al calităţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Figura 3.48 ar trebui să aibă un aspect familiar pentru chimişti. Ea reprezintă efortul necesar pentru a influenţa un sistem şi de-al face să funcţioneze adecvat şi ilustrează principiul general al managementului că orice se face prost pare mereu că implică mai multă muncă grea. "Energia de activare" este mare datorită înfruntării cu cei trei factori tocmai consideraţi şi având de-a face cu preocuparea oamenilor de a introduce managementul calităţii.

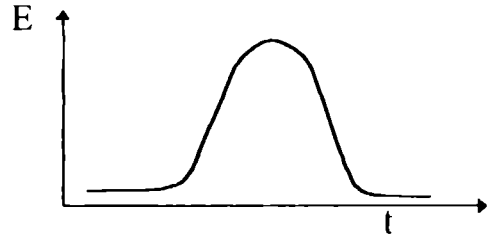


Figura 3.48. - Cursul implementării unui sistem al calităţii.

Principalele probleme de conducere a calităţii, după afirmaţiile mai multor manageri, fie pentru sistemul de calitate al întregii companii sau al laboratorului, sunt următoarele: realizarea schimbării culturii; schimbarea personalului în vârstă din conducere; îmbunătăţirea service-ului; producerea de timp; încetineala implementării; menţinerea momentului; revenirea la comportarea anterioară şi lipsa unei cunoaşteri interdepartamentale.

Este posibil să se identifice o situaţie în care calitatea nu este o prioritate în unele moduri. Una este procesul pe care Newman [96] l-a numit "ciclul non-calităţii", acesta fiind reprezentat în figura 3.49. În practică el devine o spirală descendentă de desfăşurare. Invers, înrtr-o organizaţie cu un angajament pentru calitate, avem un "ciclu al calităţii", acesta fiind repreznetat în figura 3.50., care devine o spirală ascendentă de îmbunătăţiri continue.

În ultimul timp, în literatură şi-au făcut apariţia mai multe lucrări referitoare la: procesele de orientare în asigurarea calităţii în industria farmaceutică [102, 103], tendinţele de orientare a calităţii în determinarea metalelor în analiza clinică [104] şi managementul calităţii în analiza medicamentelor [105].

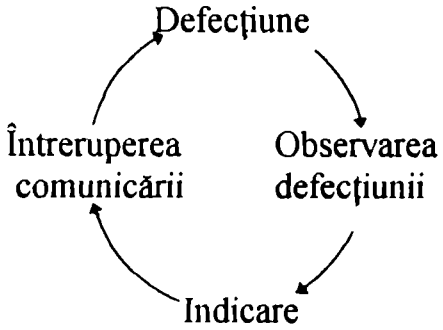


Figura 3.49. Ciclul de non-calitate

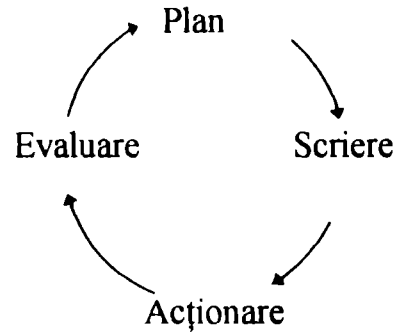


Figura 3.50.- Ciclul calităţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 4

ACREDITAREA LABORATOARELOR ANALITICE

4.1. Aspecte generale

La începutul anului 1993, piaţa internă europeană a devenit în acord efectiv cu obiectivele politice ale Single European Act (SEA), adoptat în 1986 [106]. Clauza a şaptea a SEA desemnează domeniile care caracterizează piaţa internă europeană, unul din aceste domenii fiind liberul schimb. Un obiectiv esenţial al pieţei interne europene este acela de a realiza compatibilitatea cerinţelor şi produselor şi de a sincroniza componentele de bază ale compatibilităţii.

În acord cu Comisia Uniunii Europene, liberul schimb este definit prin recunoaşterea testării realizată în alte ţări, prin încrederea între statele membre ale Uniunii Europene, consumatori şi producători, în procedurile de testare, în vederea realizării schimbului de bunuri şi servicii. Excepţiile sunt izolate şi bazate pe caracteristicile naţionale ale statelor membre ale Uniunii Europene.

Nu există nici un motiv pentru care un produs, legal fabricat şi pus pe piaţă într-unul dintre statele membre ale Uniunii Europene, să nu fie vândut fără oprelişti în alt stat membru al Uniunii Europene. Aceasta reprezintă declaraţia de liber schimb şi constituie particularitatea Uniunii Europene.

Există diverse motive pentru a se realiza restricţia schimbului, restricţiile putând fi clasificate după cum urmează. Prima categorie de restricţii se bazează pe standardele industriale naţionale care afectează importul, vânzarea sau utilizarea produsului. Aceste standarde care vizează trăsăturile, funcţionalitatea, calitatea, comparabilitatea sau alte caracteristici ale produsului dictate de instituţiile sectorului privat, nu sunt obligatoriu legale, însă ele pot fi considerate ca un obstacol considerabil pentru liberul schimb. Un alt grup de restricţii provine din variatele reglementări naţionale, asemănătoare cu standardele pe care se bazează. Ca regulă, asemenea reglementări sunt promulgate din motive de bunăstare publică, pentru protecţia sănătăţii şi a mediului ambiant. De exemplu, în multe ţări din Uniunea Europenă, compoziţia alimentelor specifice este prescrisă prin lege. Comercializarea bunurilor importante care nu îndeplinesc aceste condiţii contravine legii. În sfârşit, a treia categorie de restricţii este alcătuită din metodele de analiză şi procedurile de certificare stabilite pentru a garanta produsul în conformitate cu reglementările naţionale sau standardele industriale în versiunea lor curentă şi în vigoare.

Pentru schimb există un impediment ori de câte ori ţara importatoare stipulează reânoirea testelor de siguranţă sau a certificatelor emise în ţara de origine. Acest lucru cauzează costuri suplimentare, iar timpul necesar realizării acestor activităţi este mult mai mare, lucru care nu ar trebui să există într-o piaţă liberă.

În ceea ce-i priveşte pe producătorii japonezi şi americani, piaţa internă europeană le măreşte perspectivele, deoarece aceştia nu se mai confruntă cu cincisprezece pieţe singulare, ci cu o singură piaţă comună cu oportunităţi de vânzare mai bune. În termeni concreţi, oferta străină de Uniunea Europeană nu are motive să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se îngrijoreze în legătură cu diferenţele fundamentale şi particularităţile naţionale ale statelor membre ale pieţii interne a Uniunii Europene.

4.2. Definiţii. Obiectivele acreditării şi certificării

Acreditarea reprezintă acţiune prin care se recunoaşte în scris că un laborator de încercări sau un expert (persoană) este competent să efectueze un set specific de încercări, măsurări, examinări prin care se determină caracteristicile (performanţele unui produs, proces sau serviciu, precum şi cunoştiinţele în domeniu ale unor persoane).

Certificarea reprezintă acţiunea prin care se demonstrează că un produs, proces sau serviciu este realizat conform anumitor specificaţii tehnice. Produsele şi serviciile certificate sunt însoţite de un însemn distinctiv denumit certificat de conformitate sau marcă de conformitate.

Marca de conformitate este marca protejată aplicată sau emisă pe baza regulilor unui sistem de certificare, indicând un grad suficient de încredere că produsul, procesul sau serviciul în cauză este conform cu un standard sau alt document normativ specific.

Specificaţia tehnică este un document care prescrie condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească un produs, proces sau serviciu.

Testarea reprezintă operaţia tehnică de determinare a uneia sau mai multor caracteristici ale unui produs, proces sau serviciu, în conformitate cu o procedură specificată.

Conceptul Global pentru Testare şi Certificare în Europa (Comunicarea Comisiei către Consiliu din 15.06.1989-89/C207/03) stabileşte că eliminarea barierelor tehnice pentru produse trebuie să fie completată prin armonizarea şi recunoaşterea mutuală a reglementărilor naţionale şi a standardelor. Obiectivele Conceptului Global sunt descrise de comisie după cum urmează: verificarea conformităţii produsului cu calitatea şi specificaţiile tehnice, în acord cu fiecare regulament obligatoriu sau cu cererea pieţei. În primul caz, pentru protecţia sănătăţii şi a mediului înconjurător, din motive de siguranţă sau din alte motive, autorităţile insistă pe verificarea conformităţii producătorului înainte ca acesta să-şi pună produsul pe piaţă. În cel de-al doilea caz, cumpărătorii cer verificarea acestei conformităţi în tranzacţiile pe care le efectuează, aceasta devenind contractuală şi un criteriu de facto.

Politica europeană de testare şi certificare presupune standardizarea, transparenţa şi comparabilitatea sistemelor de testare şi certificare, între statele membre ale Uniunii Europene. De aceea, sistemele naţionale sunt reduse la elementele lor de bază şi esenţiale, elemente care trebuie să fie constituite într-o manieră comparabilă şi interschimbabilă. Intenţia care se desprinde din politica europeană în ceea ce priveşte testarea, certificarea şi acreditarea este aceea de a se evita retestările şi de a inspira încredere în activitatea de testare şi certificare a altei ţări.

Comisia Uniunii Europene aplică politica ei de certificare pentru a îmbunătăţi şi uşura condiţiile schimbului de bunuri, produse şi servicii. Aceasta se materializează prin eliminarea sau evitarea retestărilor, a costurilor suplimentare şi a birocraţiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Considerând această politică extensivă şi general orientată pentru îmbunătăţirea condiţiilor de schimb, separarea şi diferenţierea sectoarelor private nereglementate şi cele reglementate statutar joacă un rol esenţial. Graniţa dintre aceste două sectoare *diferă de la un stat membru al Uniunii Europene la altul şi se bazează* pe caracteristicile lor naţionale şi pe modul propriu de abordare a problemei.

Cu privire la acreditare, Comisia Uniunii Europene a propus utilizarea materialelor standardizate, personal calificat şi autorizat şi cerinţe instituţionale pentru toate autorităţile de testare din Europa [107]. Propunerea Uniunii Europene facilitează certificarea în conformitate a produsului şi creează premise egale pentru verificarea produsului.

Alt obiectiv al politicii europene de testare, certificare şi acreditare este acela de a întări încrederea în testările efectuate în alte ţări.

Conform Conceptului Global al Comisiei Uniunii Eurpene, obiectivul certificării este de a face posibilă armonizarea standardelor până la perfecţiune, în acest scop procedurile de testare şi activitatea organismelor de testare trebuind, de asemenea, să fie standardizate. Numai în acest mod poate fi garantată conformitatea produsului în acord cu standardele sau alte reglementări tehnice de siguranţă. Armonizarea standardelor şi raţionalizarea procedurilor de testare au ca rezultat mărirea eficienţei costurilor şi evitarea testărilor duplicat.

Procedurile şi metodele de testare variază de la o ţară la alta şi constituie o barieră pentru realizarea liberului schimb. Verificările aprobate într-o ţară nu sunt acceptate în ţara vecină, acest lucru ducând la testarea în duplicat şi la operaţii suplimentare costisitoare. Pentru a evita cheltuielile suplimentare costisitoare s-a căzut de acord să se procedeze la standardizarea şi armonizarea procedurilor fundamentale de testare. Acest lucru ar trebui să aibă ca rezultat comparabilitatea rezultatelor testărilor şi atunci nu va mai fi necesară repetarea testărilor după trecerea frontierei.

Există o mulţime de premise pentru armonizarea procedurilor de testare, premise instituţionale pentru materiale şi personal, care trebuie să fie corelate între ele şi aduse la acelaşi numitor. Mai mult, procedurile de testare armonizate sunt necesare pentru ca atât producătorul cât şi consumatorul (beneficiarul) să câştige încredere în procedurile de testare ale altei ţări, lucru esenţial pentru evitarea retestărilor.

Aşa cum s-a afirmat anterior, inspirarea încrederii în activitatea de testare şi certificare între statele membre UE, este obiectivul principal al Conceptului Global şi al politicii Comisiei Uniunii Europene şi îşi bazează evaluarea pe existenţa seriilor de standarde şi a liniilor directoare publicate. Aceste procedee sunt în mod constant îmbunătăţite şi extinse prin organizarea de grupuri europene de studiu.

Evaluarea sistemelor de acreditare înseamnă verificarea capacităţii lor operaţionale şi observarea regulilor de bază comune de către experţi din altă ţară decât cea în cauză.

4.3. Pregătirea, organizarea şi realizarea acreditării

Trebuie precizat de la bun început că încrederea în acreditarea şi în competenţa organismelor de acreditare este aceea care determină încrederea în testarea competenţei laboratoarelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pregătirea şi organizarea acreditării constituie cea mai importantă parte a acreditării standardelor şi a organismelor de acreditare.

4.3.1. Standardele generale pentru certificare şi acreditare

Sistemele pentru asigurarea calităţii internaţional recunoscute implementează în fiecare laborator dorinţa de a fi acreditat. Sistemele de asigurare a calităţii sunt descrise prin standardele internaţionale ISO 8402 şi ISO 9000-9004, intrate în vigoare în 1986-1987 [108].

Laboratoarele de testare în care se pregăteşte şi organizează activitatea de acreditare trebuie să îndeplinească cerinţele generale stipulate de ghidurile internaţionale şi/sau regionale: Ghidul ISO/IEC 25 şi Normele Europene 45001-45003 [109].

Pentru laboratoarele de testare, cele mai importante documente internaţionale sunt Ghidul ISO/IEC 25, care are o semnificaţie internaţională (utilizat mai mult în ţările care nu aparţin Europei) şi Standardul EN 45001, utilizat în special în Europa, ambele documente având un conţinut asemănător.

Standardele seriei ISO 9000

ISO 9000 - Standardul pentru managementul calităţii.
Îndrumar pentru selectare şi utilizare.

ISO 9001 - Sistemele calităţii. Model pentru asigurarea calităţii în proiectare/ dezvoltare, producţie, instalare, servicii.

ISO 9002 - Sistemele calităţii. Sistem pentru asigurarea calităţii în producţie şi instalare.

IS) 9003 - Sistemele calităţii. Model pentru asigurarea calităţii în inspecţia finală de testare.

ISO 9004 - Îndrumări referitoare la managementul calităţii şi elemente ale sistemului calităţii.

Încă din anul 1987 standardele internaţionale ale seriei ISO 9000 au fost incorporate în variatele sisteme standard naţionale, precum şi Normele Europene din seria EN 29000. Nici un standard nu a câştigat vre-odată o aşa largă acţiune, într-un timp aşa de scurt, motivul fiind dezvoltarea politicii industriale a Marii Britanii.

Ghidul ISO/IEC 25, care a ajuns la ediţia a IV-a din 1996, conţine linii directoare generale pentru laboratoarele de testare, care îndeplinesc cerinţele standardelor seriei ISO 9000. Pentru laboratoarele care realizează teste speciale, de exemplu în anumite domenii ale chimiei şi informaticii, cerinţele Ghidului ISO/IEC 25 trebuie modificate şi adaptate în acord cu trăsăturile specifice ale acestor teste speciale.

Ghidul ISO/IEC 25 stabileşte cerinţele generale pentru competenţa laboratoarelor de testare.

Standardele seriei EN 45000

Dacă un organism autorizat de testare şi-a desfăşurat activitatea în acord cu reglementările în vigoare, înseamnă că această activitate este în conformitate cu standardele seriei EN 45000.

EN 45001 - Criterii generale pentru operarea laboratoarelor de testare.

EN 45002 - Criterii generale pentru evaluarea laboratoarelor de testare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

EN 45003 - Criterii generale pentru organismele de acreditare a laboratoarelor.
EN 45011 - Criterii generale pentru verificarea organismelor care activează în domeniul certificării produselor.
EN 45012 - Criterii generale pentru certificarea organismelor care se ocupă de certificarea sistemelor calităţii [110]
EN 45013 - Criterii generale pentru certificarea organismelor care se ocupă de certificarea personalului.
EN 45014 - Criterii generale pentru declaraţia de conformitate a produsului.

Aceste standarde constituie fundamentul prin care se probează competenţa activităţii de testare şi certificare, fiind deja implementate în sectorul guvernamental şi privat, pentru a îmbunătăţii structura de organizare a acreditării şi a recunoaşterii. Standardele seriei EN 45000 descriu în detaliu condiţiile de lucrul în laborator care trebuiesc îndeplinite şi cum poate fi realizată practica procedurilor de testare din întreaga Europă. Standardele seriei EN 45000 sunt legate de laboratoare, în timp ce standardele seriei ISO 9000 sunt legate de procesele de producţie, ambele serii fiind interconectate într-un singur punct. Dacă un producător intenţionează să optimizeze propriul sistem de producţie pe baza standardelor seriei ISO 9000, el trebuie să se convingă dacă este eficient să aibă propriile sale laboratoare de testare, implicate în procesul de producţie al casei. În acest caz se poate spune că sistemul de management al calităţii al producătorului certificat întruneşte standardele internaţionale.

4.3.2. Recomandări speciale pentru certificarea şi acreditarea laboratoarelor chimice

În prezent, în afara standardelor ISO nu există alte standarde mai specifice pentru certificarea şi acreditarea laboratoarelor decât standardul regional european al CEN/CENELEC (Comitetul European pentru Standardizare/Comitetul European pentru Standardizare Electrică). Testarea chimică a fost recunoscută ca un domeniu în care este necesară îndrumarea cu ajutorul unor documente speciale, dezvoltate de organizaţiile care recomandă reguli specifice pentru laboratoarele de analiză chimică şi/sau interpretează criteriile generale standardizate [111].

4.3.2.1. Buna Practică de Laborator (GLP)

Regulile GLP au fost instituite ca o măsură generală pentru activitatea de evaluare a calităţii în laboratoare [112]. Regulile GLP îşi au originea în SUA, la începutul anilor `70. La nivel internaţional organizaţia interesată pentru generalizarea acestor standarde a fost Organizaţia pentru Cooperare Economică şi Dezvoltare (OECD). Pe lângă principalul scop al OECD, de a îmbunătăţii calitatea testării, a mai existat acela de armonizare prin recunoaşterea mutuală a testărilor efectuate în conformitate cu regulile GLP în ţările interesate.

După trei ani de activitate, în 1981, au fost publicate şi recunoscute oficial "Principiile de Bună Practică de Laborator ale OECD", în statele membre ale Uniunii Europene.

Fundamentul legal al GLP este reprezentat de următoarele legi:
-Legea Riscului Chimic
-Legea Produselor Farmaceutice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Legea Protecției Plantelor

-Legea Bunurilor Alimentare și de Consum

-Legea Explozibililor

Orice studiu efectuat în limitele regulamentului statutar mai sus menționat trebuie să satisfacă principiile GLP. Studiile sunt clasificate prin lege în următoarele categorii:

-Proprietăți fizico-chimice și determinarea conținutului

-Proprietăți toxicologice

-Proprietăți eco-toxicologice

-Comportarea în apă, aer, sol

-Reziduuri.

Oricine este capabil să furnizeze evidențe satisfăcătoare că poate să conducă studiile în acord cu principiile GLP în facilitarea testării, poate solicita un certificat GLP care servește ca dovadă că studiul a fost efectuat în conformitate cu regulile GLP. Certificatul GLP este emis de autoritatea de stat și obținerea lui depinde de rezultatul inspecției efectuate de organismul desemnat în statul respectiv.

Buna Practică de Laborator este corelată cu procesul organizatoric și condițiile sub care fiecare studiu de laborator este planificat, realizat, monitorizat, înregistrat și raportat.

Scopul GLP este de a supune autorităților de testare datele pentru a le evalua. Rezultatele acestor studii trebuie să fie sigure și cuprinzătoare, să constituie baza pentru înregistrarea unor substanțe asemănătoare, să fie comparabile și identificabile. Prin armonizare este îmbunătățită calitatea datelor și este asigurată recunoașterea lor mutuală, evitându-se experimentările inutile și barierele liberului schimb.

Din punctul de vedere al conținutului, prima secțiune a GLP definește termenii necesari pentru înțelegerea ei. Secțiunea a doua a GLP este alcătuită din următoarele zece paragrafe:

1. Facilitarea organizării testării personalului;
2. Programe de asigurare a calității;
3. Facilități;
4. Aparatură, materiale, reactivi;
5. Sisteme de testare;
6. Substanțe de referință și testare;
7. Proceduri standard de operare;
8. Performanța studiului;
9. Raportarea rezultatelor;
10. Depozitarea și păstrarea arhivei și materialelor.

Și acum câteva cuvinte despre fiecare paragraf:

① Facilitarea organizării testării personalului este determinată și este orientată în următoarele direcții:

-managementul facilitării testării nu este implicat în mod direct în realizarea studiilor, dar trebuie să asigure respectarea principiilor GLP;

-asigură că sunt disponibile echipamentele adecvate, facilitățile corespunzătoare și personalul calificat;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-asigură că este îndeplinită conducerea studiilor conform tuturor reglementărilor legale;

-ţine o evidenţă a calificării fiecărui membru al echipei;

-desemnează persoanele responsabile cu asigurarea calităţii;

-pune în acord planurile de studiu şi determinările cu procedura de operare standard;

-se asigură că procedurile de operare standard sunt stabilite şi urmate.

Acest paragraf mai conţine şi menţiuni cu privire la responsabilităţile directorului de studiu, la conducerea generală a studiului şi raportarea lui, precum şi la alcătuirea planului de studiu.

② Programul de asigurare a calităţii

Orice facilitate a testării trebuie să aibă un document de asigurare a calităţii fiind luată în considerare şi asigurarea calităţii personalului [113]. De aceea, trebuie să se verifice prin inspecţii periodice că planul de studiu şi procedurile standard de operare sunt urmate. Dosarele acestor inspecţii trebuie păstrate.

③ Facilităţi

Facilităţile testării trebuie să fie corespunzătoare ca mărime, explicaţie şi aşezate astfel încât să îndeplinească cerinţele studiului.

④ Aparatură, materiale, reactivi

Acest paragraf prevede că aparatura utilizată trebuie să fie corespunzătoare studiului şi periodic inspectată, curăţată, menţinută şi calibrată, în acord cu procedurile de operare standard (SOP), precum şi păstrarea arhivei. Este important ca reactivii să fie etichetaţi potrivit cu sursa de provenienţă, identitatea, concentraţia şi informaţii legate de stabilitate, data fabricaţiei, data expirării şi dacă este necesar, instrucţiuni de depozitare.

⑤ Sisteme de testare

Sistemele de testare fizico-chimică sunt discutate separat de cele de testare biologică. Referitor la analizele chimice, primul paragraf conţine informaţii identice cu paragraful aparatură. Paragraful cu sisteme de testare biologică conţine documentaţia cu privire la condiţiile de mediu, de adăpostire, manipulare, îngrijire şi selectare a animalelor şi plantelor.

⑥ Substanţe de referinţă şi testare

Datele despre recepţia, manipularea, prelevarea-prelucrarea probelor, păstrarea testelor şi a substanţelor de referinţă şi testare trebuie inscripţionate corespunzător cu privire la:

-identificare;

-numărul seriei;

-compoziţie;

-puritate;

-omogenitate;

-stabilitate.

⑦ Procedurile standard de operare (SOP)

Procedura standard de operare trebuie scrisă şi apoi aprobată de management, pentru a fi disponibilă imediat în fiecare laborator, astfel încât activitatea lui să fie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

performantă. Procedura standard de operare trebuie să fie disponibilă pentru următoarele necesități de laborator:

-substanțe de referință și testare;

-aparatură și reactivi;

-păstrarea și stocarea înregistrărilor;

-sisteme de testare;

-proceduri de asigurare a calității;

-proceduri pentru siguranță și sănătate.

Pot fi folosite metode deja publicate sau instrucțiunile de operare ale producătorilor.

⑧ Performanța studiului

Pe lângă procedura de operare standard și prezentarea rezultatelor testării, un paragraf esențial este cel care privește performanța studiului. Înainte de începerea rezultatelor testării, trebuie să existe un plan al studiului într-o formă scrisă, care trebuie păstrat cu atenție. Planul studiului trebuie să conțină cel puțin următoarele informații:

-identificarea testului și a substanțelor de referință;

-informații privind consumatorul și facilitatea testării;

-date;

-metode de testare;

-justificarea pentru alegerea sistemului de testare, caracterizarea sistemului, metode de administrare;

-o listă cu dosarele ce trebuie păstrate.

De asemenea, este cerută o documentație cuprinzătoare pentru a demonstra că studiul a fost condus în conformitate cu planul de studiu, că toate datele sunt în concordanță și că toate înregistrările sunt date și semnate.

⑨ Raportarea rezultatelor

Pentru fiecare studiu trebuie pregătit un raport final care să conțină:

-identificarea studiului, testului și substanțelor de referință;

-informații cu privire la facilitatea testării;

-date care să confirme că fiecare studiu a fost început și terminat;

-declarația de asigurare a calității;

-rezultate;

-depozitare.

⑩ Depozitarea și păstrarea arhivei și materialelor

Ultimul paragraf descrie modul în care trebuie echipate și păstrate

-planurile de studiu;

-date neprelucrate;

-rapoarte finale;

-raportul inspecțiilor de laborator și revizuirea studiului

-probe și specimene.

Al doilea paragraf stabilește pe lângă documentele menționate mai înainte, altele de care trebuie să se țină cont cum ar fi: calificarea, pregătirea, experiența și descrierea activității personalului, înregistrarea menținerii și calibrării echipamentului, înregistrarea procedurilor standard de operare pentru 30 de ani după semnarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ultimului raport. O excepție o constituie probele și specimenele care trebuie reținute numai atâta timp cât calitatea lor permite evaluarea, dar nu mai puțin de 12 ani.

Arhiva, ca și elementul de asigurare a calității, dar independent de acesta, este sub controlul direct al managementului de facilitare a testării.

Certificatul GLP este atribuit la cerere în urma unei inspecții a laboratorului, în urma căreia trebuie să rezultă că activitatea care se desfășoară este în conformitate cu regulile GLP [114]. Procedura de inspecție a laboratorului începe cu o pre-inspecție care nu durează mai mult de o zi și servește la familiarizarea inspectorului cu facilitarea testării și la discutarea acelor elemente pe care le-a cerut pentru această pre-inspecție. Data și durata inspecției sunt programate anterior. Inspecția durează o zi sau mai multe, în funcție de facilitarea testării și constă în următoarele etape: începerea ședinței, examinarea documentelor, revizuirea studiului, inspectarea propriu-zisă a laboratorului și inspecția arhivei. În discuția finală, deviațiile de la principiile GLP descoperite sunt trecute în revistă și sumarizate. Abaterile minore sunt comunicate oral iar cele serioase sunt raportate într-un scurt protocol scris, semnat de toate persoanele implicate. În anumite circumstanțe, este necesar, în funcție de raport să se reinspecteze laboratorul pentru a se verifica dacă s-au luat măsuri pentru a se remedia deficiențele. Raportul inspecției conține descrierea detaliată a rezultatelor testului și votul final al echipei de inspecție cu privire la emiterea certificatului GLP.

Timpul necesar implementării GLP într-un laborator cu un efectiv de 30-50 persoane este de circa un an. Figura 4.1. prezintă diagrama organizatorică a GLP, în timp ce figura 4.2. prezintă schema organizatorică a unui studiu GLP.

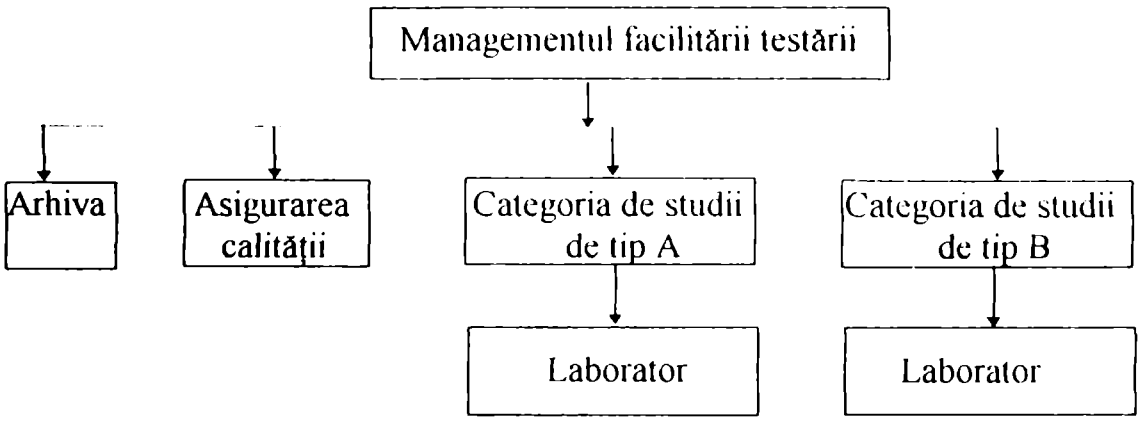


Figura 4.1. -Diagrama organizatorică a GLP

Un număr de criterii pentru asigurarea calității, necesare în cadrul GLP și prezentate deja în laboratoarele moderne, ajută la menținerea în limite sigure a costurilor suplimentare care survin în cazul studiilor care nu sunt efectuate în conformitate cu principiile GLP. Principiile GLP sunt aplicate cu precădere în laboratoarele care se ocupă cu studii genetice, chimice, farmacologice, toxicologice și biochimice, în particular acolo unde sunt folosite animale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

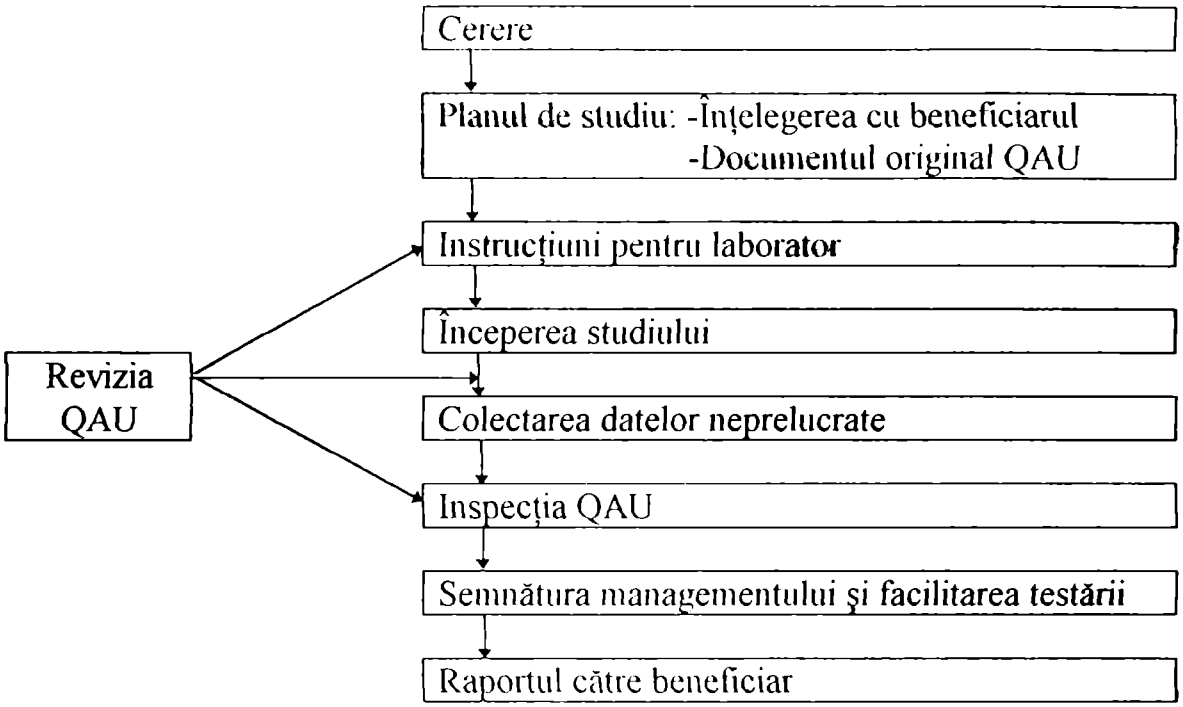


Figura 4.2. -Schema organizatorică a unui studiu GLP.

4.3.2.2. Linia directoare WELAC/EURACHEM intitulată "Acreditarea laboratoarelor chimice"

Acest document a apărut prin asocierea Grupului de lucru EURACHEM/WELAC ca Document Director numărul GD1 al EURACHEM şi Document Director numărul WGD2 al WELAC, ediția a I-a, aprilie 1995 (recent desemnat ca Documentul European pentru Acreditarea Laboratoarelor numărul EAL-G4) [106].

În anul 1985 Consiliul Comunității Europene (CCE) a recunoscut că diferențele dintre sistemele naționale de acreditare constituie un obstacol pentru schimbul pe piața internă. A apărut astfel un nou concept pentru armonizare şi standardizare care urmăreşte să faciliteze recunoaşterea mutuală a testării şi certificării. "Conceptul Global" care derivă din acesta şi care îmbrățişează ambele domenii, reglementat statutar, şi cel al economiei pieței libere, este preocupat cu promovarea încrederii mutuale complete în competență şi calitate. Odată cu înființarea Sistemelor de Management al Calității [115, 114] (QMS) este accentuată încrederea în rezultatele analitice. Un QMS însumează toate structurile, responsabilitățile, procedurile, procesele şi metodele necesare pentru asigurarea calității produselor şi serviciilor, în acord cu standardele ISO 9000 sau cu EN 29000. În chimia analitică proba eficienței asigurării calității este rezultatul procesului de acreditare suferit de către un laborator.

Criteriile generale pentru funcționarea laboratoarelor de testare, pentru inspectarea lor precum şi pentru organizarea organismelor de acreditare sunt reglementate prin standarde internaționale.

Scopul politicii de acreditare este acela de a promova încrederea în procedura de testare şi în rezultatele analitice, de a avea încredere mutuală în rezultate şi de a pune în evidență costul ridicat al retestărilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebarea care persistă este cum vor reuşi autorităţile şi celelelate instituţii să câştige încrederea companiilor interesate în ceea ce priveşte eficienţa activităţii sistemului, doar prin existenţa standardului. Pentru a găsi o soluţie la această problemă, în 1988 s-au întrunit analiştii din câteva ţări europene. Curând după aceea, acestui grup i s-au alăturat delegaţi ai laboratoarelor analitice, autorităţi din universităţi şi industrie, din toate ţările membre UE şi EFTA şi au format un comitet numit EURACHEM (Cooperare pentru Chimie Analitică în Europa). EURACHEM s-a constituit prin semnarea unui memorandum de înţelegere în 1990.

EURACHEM a fost creat pentru a spori încrederea în rezultatele obţinute în laboratoarele analitice şi presupune o reţea de colaborare între laboratoarele europene şi alte organizaţii cheie. Organizaţia funcţionează ca un forum în care se discută probleme comune, se formulează politica şi problemele de natură organizatorică şi tehnică.

EURACHEM promovează:

-conştientizarea problemelor calităţii analitice;

-managementul calităţii analitice bazat pe EN 45000, Ghidul ISO/IEC 25 şi regulile GLP;

-măsurarea de încredere prin intermediul materialelor de referinţă;

-performanţa testării, incluzând instituţiile de înţelegere internaţională pe schema de operare.

Întâlnirile sunt suplimentate de seminarii tehnice şi workshop-uri. Comunicarea între comunităţi analitice este înlesnită prin publicarea noutăţilor în literatura de specialitate.

Referitor la structura EURACHEM şi activitatea dezvoltată de aceasta, detalii au fost prezentate anterior în secţiunea 2.5.1.

4.3.2.3. Documentul CITAC

Ghidul internaţional pentru asigurarea calităţii în laboratoarele de analiză chimică este dezvoltat prin grupul de lucru al CITAC-Cooperare Internaţională pentru Trasabilitate în Chimia Analitică. Activitatea grupului a început în martie 1994 la Conferinţă PITCON `94 de la Chicago, iar în februarie 1995, acest grup a prezentat al treilea proiect intitulat "Ghidul Internaţional de Calitate în Chimia Analitică"-un ajutor pentru acreditarea CG1 şi conţine următoarele secţiuni:

1. Scopuri şi obiective
2. Introducere
3. Definiţii
4. Acreditarea
5. Scopul acreditării
6. Sarcina analitică
7. Specificaţia cerinţei analitice
8. Planul de studiu
9. Analize non-rutină
10. Echipa
11. Ambianţa
12. Echipament

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

13. Reactivi
14. Metode/proceduri pentru calibrare şi testare
15. Maleabilitatea măsurării şi a calibrării
16. Materiale de referinţă şi standarde chimice
17. Calculatoare şi sisteme de control pe calculator
18. Auditul şi inspecţia laboratorului
19. Sampling
20. Controlul calităţii
21. Incertitudinea măsurării
22. Validare
23. Diverse
24. Bibliografie

Anexe:

A. Auditul calităţii-Domenii de importanţă particulară în laboratorul chimic.
B. Intervale de calibrare şi verificarea performanţei
C. Utilizarea calculatorului. Direcţii generale
D. Grupul de lucru CITAC
E. Standarde naţionale şi internaţionale

Documentul CITAC CG1 se bazează pe liniile directoare ale WELAC/EURACHEM pentru acreditarea laboratoarelor chimice.

4.3.2.4. Alte documente

Câteva organizaţii naţionale implicate în procedura de acreditare şi certificare îşi dezvoltă propriile criterii, reguli şi cerinţe pentru laboratoarele de analiză chimică. În continuare sunt enumerate câteva astfel de documente şi organizaţii care le-au elaborat:

-"Acreditarea pentru laboratoarele chimice", Serviciul Naţional de Măsurare şi Acreditare (NAMAS-Marea Britanie)

-"Acreditarea pentru testări microbiologice"

-"Testarea chimică-Cerinţe pentru înregistrare"-Asociaţia Naţională pentru Autorităţile de Testare (NATA-Australia)

-"Ghidul Standard pentru Auditul şi controlul calităţii" ASTM-Societatea Americană de Testare a Materialelor.

4.3.3. Organizarea acreditării

Organizarea acreditării constituie cea mai importantă parte a acreditării standardelor şi a organismelor de acreditare. Această organizare este dată de "confirmarea condiţiilor generale şi a competenţei organismelor de acreditare", pentru că ele definesc condiţiile de acordare, menţinere şi reînoire a acreditării, precum şi condiţiile în care acreditarea este suspendată sau retrasă. Condiţiile sunt determinate numai pe baza competenţei.

"Ghidurile acreditării" şi organizarea pentru acreditare devin parte integrantă a contractului de acreditare, semnat atât de producător cât şi de organismul de acreditare. Clauzele contractuale trebuie să facă distincţie între procesul de acreditare şi drepturile şi sarcinile laboratorului de testare. Solicitantul nu trebuie să ia decizia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comitetului de acreditare ca pe o întâmplare inevitabilă, ci ca pe un punct de vedere între propriul control şi testarea supervizată a activităţii.

Organizarea acreditării trebuie să fie controlată în mod constant pentru a observa concordanţa şi aplicabilitatea ei în conformitate cu standardele ISO şi faţă de regulile TGA, DAR, WELAC. Organismul de acreditare este obligat să adopte standardele internaţionale în cât mai scurt timp posibil pentru a fi în permanenţă în acord cu acestea.

Organismul de acreditare trebuie să urmeze rapid procedura de acreditare într-o manieră nediscriminatorie. Procedura de acreditare nu trebuie să dureze mai mult de un an. Întreruperea procedurii de acreditare poate fi declanşată de organismul de acreditare dacă se constată o pregătire insuficienmtă şi o informare incompletă din partea laboratorului. În nici un caz nu este permisă trecerea peste anumite puncte din procedura de acreditare.

Comitetele sectoriale joacă un rol conducător în funcţionarea tehnică a organismelor de acreditare. Clauza existentă în EN 45003 precizează în acelaşi loc atât sarcinile comitetelor cât şi numărul minim de membrii necesari.

Fără comitetele sectoriale organismul de acreditare este incapabil să elaboreze criteriile tehnice specifice, acestea fiind considerate şi cerinţe efective pentru competenţa testării.

Comitetele sectoriale determină standardele tehnice de calitate ale organismelor de acreditare, iar cei care fac măsurările găsesc aici realizările şi susţinerea din timpul procesului de acreditare. Membrii acestor comitete trebuie să aibă multe cunoştinţe teoretice, dar şi experienţă în cadrul măsurărilor, să fie buni cunoscători ai metodei de testare folosite şi să fie familiarizaţi cu datele standardizării. Una dintre principalele îndatoriri ale preşedintelui comitetului sectorial este să comenteze şi să analizeze eventualele probleme ce pot să apară în cadrul procedurii relatate şi în cadrul măsurărilor ce vor fi efectuate. În acest fel se aduce o contribuţie esenţială unei execuţii eficiente a procedurii de acreditare.

O importanţă mare este dată şi de efectuarea unui schimb de opinii şi de experienţă între comitetele sectoriale pentru a se garanta echivalenţa acreditării şi pentru ca cerinţele măsurărilor să nu aibă un caracter particular.

4.3.4. Aprecierea acreditării

Activitatea organismelor de acreditare are ca parte esenţială efectuarea măsurărilor în laboratoarele de testare specializate în aplicaţii pentru acreditări. Facilităţile laboratoarelor sunt în concordanţă cu scopurile şi intenţiile acreditării şi trebuie să fie accesibile celui care face măsurările. Toate informaţiile necesare pentru pregătirea măsurărilor în acord cu subclauza 6.2. din EN 45002, trebuie date cu prioritate de la organismele de acreditare la cel care face măsurările şi trebuie evaluate de acesta din urmă. Organismele de acreditare numesc deseori acest tip de evaluare "măsurare formală", în acord cu EN 45001 şi EN 45002.

Organismul de acreditare decide când sunt necesare "criterii tehnice suplimentare", pe care să le aplice laboratorului şi ce resurse (chestionare, metode de testare) trebuie aplicate pentru competenţa măsurării. Desigur, aceste consideraţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trebuie să fie în acord cu cerinţele textuale ale măsurărilor precizate în clauzele 6 şi 9 din EN 45002.

Calificarea laboratorului pentru teste performante în scopul acreditării presupune o examinare atentă a activităţii practice de testare. Sistemul de înregistrare trece în revistă secvenţele măsurărilor pentru testarea competenţei. Sistemul de înregistrare este ales printr-o examinare a manualelor calităţii măsurărilor, instrumentelor şi/sau metodelor de testare şi a documentaţiei. O atenţie specială se acordă calibrării, întreţinerii şi testării pentru că acestea dau o mare contribuţie la realizarea documentaţiei necesare măsurărilor de calitate. Consultarea documentelor scrise este echivalentă cu vizualizarea datelor pe monitoare, în acest mod verificându-se competenţa şi plauzibilitatea datelor stocate în sistemul informaţional al laboratorului pentru un test special. Documentaţia măsurărilor de calitate este o probă elocventă a unei bune funcţionări a sistemului de înregistrare, când toate datele relatate zilnic de operatori sunt găsite compatibile.

Fiecare terminologie sau structură a laboratorului este prezentată conform EN 45001 în "manualul instrumentului", "manualul cu metode de testare", "protocolul testării", "protocolul de testare şi întreţinere", "sistemul informaţional al laboratorului". Oricum, laboratorul este solicitat să furnizeze o structură corectă a sistemului, o terminologie clară şi un know-how al conducerii laboratorului.

Criteriile şi metodele de măsurare trebuie anunţate laboratorului de testare în timp util. Nu este o sarcină a organismului de acreditare să surprindă laboratorul prin întrebări, dar trebuie să realizeze un document cuprinzător, o declaraţie de competenţă a laboratorului. Imperfecta conducere a metodei în timpul aplicaţiei este mereu o probă a incompetenţei, în timp ce imperfecţiunile în sistemul de înregistrare sunt deseori datorate deficienţelor textuale.

Calitatea măsurărilor este guvernată de competenţa personalului faţă de metoda folosită şi de timpul testului. Organismul de acreditare trebuie să observe dacă sunt respectate cerinţele clauzei 7 şi a subclauzei 5.1. din EN 45002. Personalul va fi supus unei proceduri pentru a se stabili calificarea lui pentru măsurări, procedura fiind elaborată de organismul de acreditare pe propria responsabilitate. Personalul selecţionat este numit în funcţie de către organismul de acreditare prin contract şi va fi instruit pentru fiecare caz individual în parte.

Numirea unui individ sau a unei echipe care să facă măsurările este guvernată de scopul unei acreditări juste şi pentru a preveni conflicte de interese între laboratorul de testat şi personalul ce efectuează aceste măsurări.

În cazul unei echipe care efectuează măsurări trebuie să existe o colaborare perfectă între lider şi ceilalţi oameni din echipă. Sarcinile şi competenţa lor nu trebuie definite de ordinea intrinsecă, ci de experienţa lor de-a lungul timpului şi de spiritul de lucru în echipă. Personalul nu trebuie să-l asiste pe lider, dar acesta va efectua măsurările pe baza propriei perceperi şi pe propria răspundere.

În timpul măsurărilor, personalul trebuie să aibă o motivaţie puternică, în special dacă se doreşte îmbunătăţirea metodei de testat. Liderul trebuie să aibă în vedere prevenirea nervozităţii în timpul măsurărilor, să laude anumite persoane când este cazul şi să practice un cinism constructiv. În nici un caz nu trebuie să se comporte ca un examinator care dă calificative.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cele discutate mai sus, nu au fost prevăzute posibilele probleme constituționale din relațiile manager-muncitor ce pot să apară în laboratoarele testate și în organismele de acreditare.

4.3.5. Etapele acreditării laboratoarelor

Trebuie precizat că acreditarea oricărui laborator de testare nu este obligatorie, cererea de acreditare trebuind să fie înaintată de către conducerea laboratorului. Proiectul de acreditare poate fi inițiat de către conducerea laboratorului atunci când există un sistem de asigurare a calității și o documentație corespunzătoare (Manualul calității). Pe lângă aceasta audit-ul efectuat la final trebuie să indice că laboratorul este pregătit pentru obținerea acreditării.

În conformitate cu organismele de acreditare DAR (Germania), NAMAS și BSI (Marea Britanie), PCBC (Polonia) sau alte organisme de acreditare se pot distinge următoarele etape în procedura de acreditare:

1. Aplicarea
2. Evaluarea
3. Acreditarea
4. Supravegherea

fiecare implicând parcurgerea unor subetape obligatorii, așa cum reiese din schemele următoare (fig. 4.3. -4.6.)

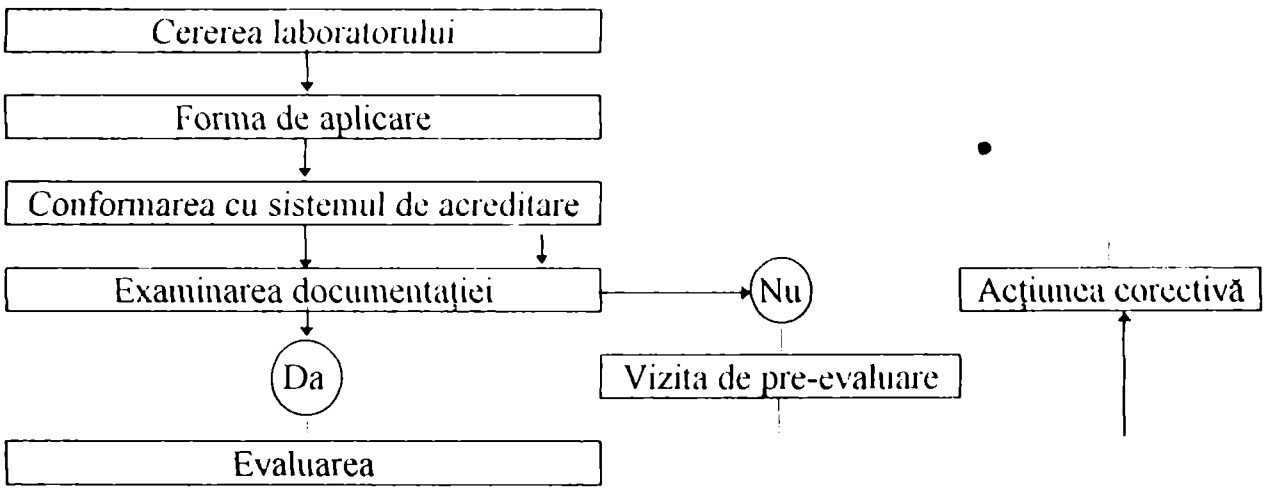


Figura 4.3. Aplicarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

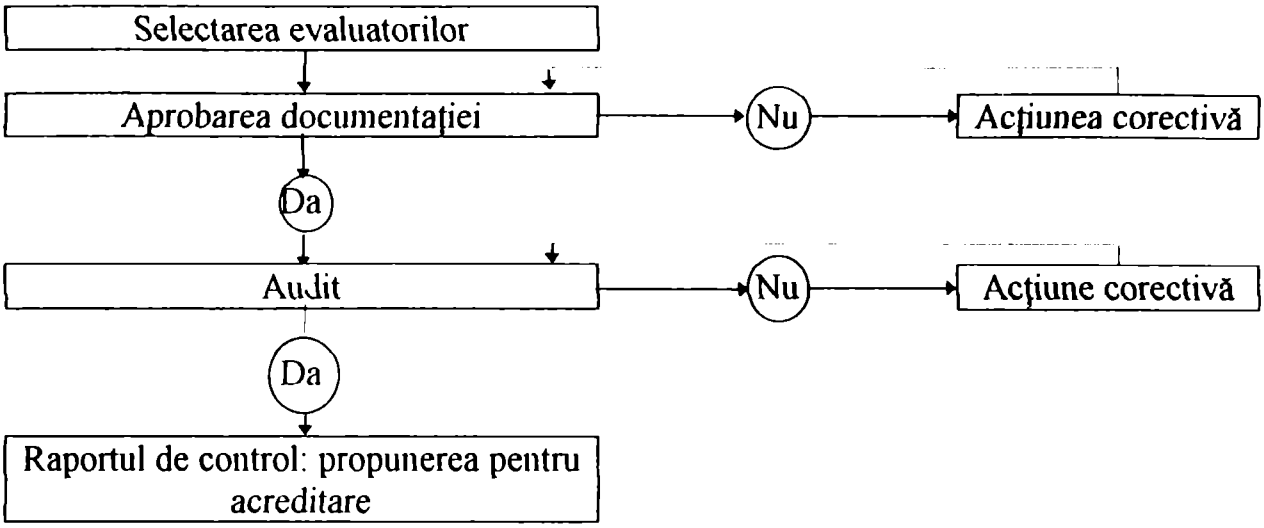


Figura 4.4. Evaluarea

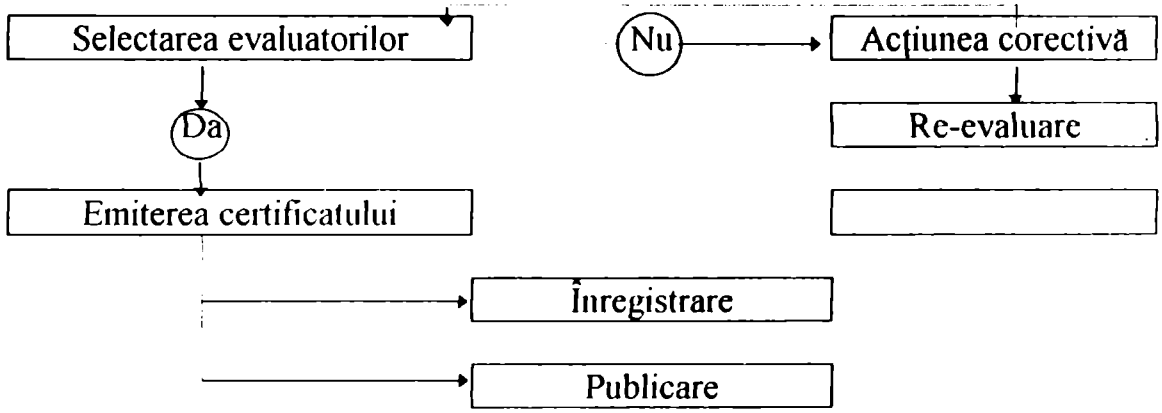


Figura 4.5. Acreditarea

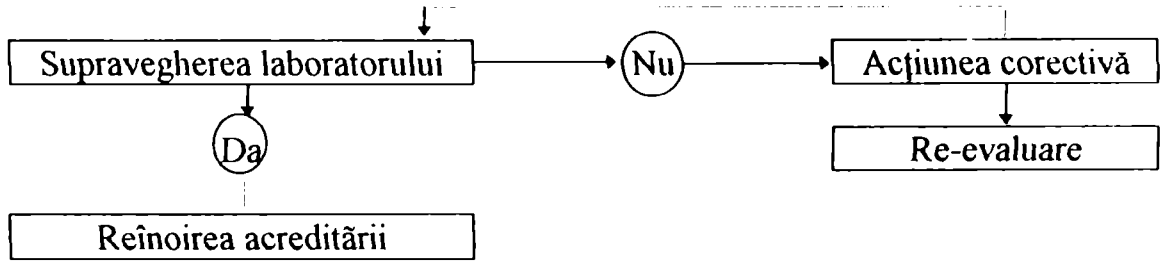


Figura 4.6. Supravegherea

4.3.6. Decizia de acreditare

Decizia dacă laboratorul este acreditat sau nu este luată de organismul de acreditare pe baza rezultatelor măsurărilor efectuate. În acord cu subclauza 6.6 a EN 45002, este permisă o acreditare pe termen lung sau pe o perioadă limitată şi ataşarea de condiţii suplimentare. Acreditarea pe termen limitat este practicată în general în Europa, excepţie făcând Suedia. Perioada maximă de acreditare variază în funcţie de ţară între 2 şi 5 ani.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acreditarea laboratorului şi confirmarea competenţei dau un avantaj competitiv pe piaţă faţă de restul laboratoarelor.

Inspecţia de acreditare dă mai multă greutate şi este importantă pentru că inspiră o mai mare încredere într-o testare competentă şi constructivă.

Acreditarea laboratoarelor câştigă tot mai mult teren pentru că are unele avantaje cum ar fi o mai mare încredere în măsurări competente şi la timp efectuate de laborator, precum şi rezultate supervizate.

Posibilitatea unei inspecţii trebuie stipulată şi în contractul de acreditare. Această prezentare autorizează organismul de acreditare în orice moment să se convingă prin inspecţie sau măsurări de control că performanţele metodei testate specificate în certificatul de acreditare sunt conforme cu standarde în vigoare. Laboratorul este obligat să ţină sub observaţie măsurările de calibrare, să le înregistreze şi să le pună la dispoziţia organismului de acreditare. Organismul de acreditare trebuie să aibă autoritatea de a inspecta testul raportat şi să examineze calitatea măsurărilor interne cu ajutorul laboratorului de testare.

Organismul de acreditare trebuie informat despre orice schimbare organizatorică importantă şi despre măsurările referitoare la activitatea de testare. Aspectul protecţiei consumatorilor nu trebuie neglijat când se ia în considerare decizia referitoare la tipul, scopul şi frecvenţa trecerii în revistă a măsurărilor precum şi inspectarea lor.

În acord cu cerinţele stipulate de contractul de acreditare, organismul de acreditare controlează dacă metoda de testare urmează specificaţiile standardului precizat.

Organismul de acreditare trebuie să iniţieze prin cooperare, adaptarea standardelor la dezvoltarea actuală şi să ajute la creşterea aplicaţiilor standardelor. Dacă pe piaţă există metode conforme cu specificaţiile standardelor, care sunt la fel de bune ca metodele standardizate, organismele de acreditare trebuie să le includă deoarece conţin baza pentru ultimele noutăţi tehnice. Organsimele de acreditare trebuie să aibă o atitudine de încurajare a modernizării standardelor.

Discrepanţele între acţiunile de testare şi standardele pentru testare trebuie depăşite printr-o bună comparare între organismele de acreditare şi organismele de standardizare.

Recunoaşterea naţională şi internaţională de către alte organisme de acreditare este de o mare importanţă pentru fiecare organism de acreditare. În Germania recunoaşterea reciprocă este o condiţie esenţială pentru membrii " Asociaţiei Organismelor de Acreditare (TGA)" şi pentru Consiliul German de Acreditare. La nivel european, recunoaşterea mutuală a organismelor de acreditare a fost aproape realizată.

4.4. Scopul acreditării

Scopul acreditării laboratoarelor de testare este declaraţia oficială şi precisă a activităţilor pentru care este acreditat un laborator [117].

Evaluarea scopului acreditării reprezintă esenţa procesului de acreditare şi poate fi definită ca un set de operaţii efectuat de organismul de acreditare pentru a asigura cu un grad adecvat de confidenţă că laboratorul are competenţa de a furniza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

servicii de testare relevante, cu un scop bine definit. Laboratoarele acreditate îşi pot permite să modifice metodele proprii, să folosească versiuni ale metodelor standardizate sau să introducă metode noi similare, fără să raporteze în prealabil organismului de acreditare, cu condiţia ca modificările metodelor şi versiunilor să nu conţină noi principii de măsură care nu sunt acoperite cu descrierea originală a scopului. Laboratorul trebuie să informeze organsimul de acreditare despre modificări într-un interval de timp stabilit.

Metodele şi procedurile de testare pot fi specifice sau generale şi se pot baza pe metode standardizate şi pe metode proprii.

Metodă nestandardizată înseamnă o metodă dezvoltată de laborator sau o formă adaptată a unei metode standardizate sau validate.

Metodă standardizată înseamnă o metodă dezvoltată de un organism de standardizare sau altă organizaţie împuternicită cu aceasta, ale căror metode sunt general acceptate de către sectoarele tehnice în discuţie.

În funcţie de tipul activităţii laboratorului se poate pune accent pe unul sau mai mulţi parametrii ai scopului menţionat. Aceasta va avea un impact asupra felului în care scopul va fi prezentat şi evaluat. Laboratoarele pot, de asemenea, să aibă o flexibilitate în alegerea metodelor şi procedurilor sau în implementarea unora noi, cu scopul de a satisface unele cerinţe ale clienţilor sau în acord cu procesul tehnologic. Aceste modificări nu vor implica deviaţii semnificative de la scopul definit şi vor fi făcute cu acordul organismelor de acreditare.

Operaţiile de evaluare pot fi grupate în două categorii intercorelate a căror importanţă şi complexitate depinde de natura scopului, şi anume:

-evaluarea sistemului de management,

-evaluarea tehnică.

Referitor la aspectele tehnice, evaluarea şi vizitele de supraveghere trebuie să acopere toate domeniile activităţilor menţionate în scop. Pentru un domeniu de testare dat, organismul de acreditare trebuie să se asigure că evaluează metodele cheie ale scopului şi personalul asociat, că selectează teste de referinţă în timpul evaluării şi vizitelor de supraveghere şi că metodele selectate sunt corespunzătoare astfel încât să furnizeze încredere în competenţa laboratorului de a executa toate testele şi măsurările propuse pentru scopul acreditării, la un nivel corespunzător de calitate.

Evaluarea sistemului de management al calităţii stabileşte situaţia laboratorului în termenii implementării calităţii şi se bazează pe cerinţele standardelor EN 45001, ISO 9001 şi ISO 9002. Laboratoarele trebuie să fie capabile să decidă ce metode corespunzătoare vor fi folosite, să aprecieze calitatea rezultatelor obţinute, în acord cu cerinţele clienţilor lor.

Pe lângă prevederile standardelor menţionate mai sus, trebuie enumerate şi următoarele linii directoare generale:

-evaluarea trebuie bazată pe un program pregătit de organismul de acreditare; programul trebuie să menţioneze la sfârşit numele evaluatorilor, data şi durata activităţii;

-programul trebuie explicat şi discutat cu personalul laboratorului, acesta trebuie să cunoască foarte bine criteriile utilizate la stabilirea programului;

-programul poate fi modificat de evaluatori, în acord cu constatările lor;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-raportul de evaluare poate include o recomandare a organismului de acreditare cu privire la capacitatea laboratorului de a modifica şi/sau improviza metode de testare şi de a introduce metode noi în cadrul scopului;

-la stabilirea programelor de evaluare, trebuie să fie luat în considerare şi costul operaţiunii.

4.5. Competenţa acreditării

4.5.1. Competenţa pentru organismele de acreditare

Aici se porneşte de la presupunerea că în lumina cerinţelor tehnice pentru acreditare, evaluatorii şi membrii comitetelor de sector care avizează organismul de acreditare ar trebui să aibă o influenţă decisivă asupra acreditării. Cu cât competenţa tehnică a evaluatorului este mai înaltă, cu atât mai mult ei sunt familiarizaţi cu testele specifice şi tipurile de teste pentru care este cerută acreditarea. Adică, cu un grad înalt de certitudine şi în scurt timp, ei pot afla într-o evaluare pe loc dacă laboratorul este competent şi are posibilitatea să aplice procedeele test conform reglementărilor. Cu ajutorul înaltei lor competenţe tehnice şi cunoştinţelor lor speciale în domenii specifice, membrii unui comitet de sector sunt capabili de a elabora liste de verificare lizibile sau moduri de evaluare pentru domenii test specifice.

Ca şi acordul cu criteriile menţionate în standardul EN 45003, cunoştinţele experţilor disponibili din organismul de acreditare sunt esenţiale pentru calitatea muncii lor. Deci, competenţa unui organism de acreditare înseamnă nu doar competenţa personalului sau de a urma procedurile internaţionale armonizate într-un mod transparent, dar înseamnă şi cunoştinţe tehnice profunde ale evaluatorilor.

Relaţiile strânse între organismele de acreditare şi federaţiile industriale, instituţii şi experţi, asigură că acreditările în sectoarele respective sunt rezolvate în mod armonios şi, în particular, conduc la o îmbunătăţire calitativă a testelor şi atestărilor în sectorul industrial. Aceste grupuri şi federaţii tind către operarea efectivă a organismelor de acreditare bazată pe cunoaşterea exactă a necesităţilor ramurii şi a problemelor specifice domeniului tehnic. În acelaşi timp garantează transparenţa necesară şi suportul industrial pentru acreditare este garantat, deoarece experţii din grupurile respective acţionează imparţial, iar evaluarea documentelor şi criteriilor este elaborată prin consultare cu toate cercurile interesate în acest domeniu de testare.

Primele experienţe în conlucrarea cu aceste organisme de acreditare au arătat că un curs efectiv de acreditare şi o includere timpurie a experţilor în acreditare este posibilă prin specializarea lor în domenii tehnice specifice. Contactele strânse între personalul organismului de acreditare, evaluatorii lor şi experţii produc un impuls esenţial pentru îmbunătăţirea calităţii în laboratoarele de testare şi în cadrul organismelor de testare.

4.5.2. Testarea competenţei

Necesitatea laboratoarelor care realizează determinări analitice în scopul de a le demonstra clienţilor lor că sunt suficient de competente, a devenit o necesitate, deci este necesar ca laboratoarele să fie acreditate, să folosească metode complet validate şi să participe cu succes la schemele de testare a competenţei [118].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O schemă de testare a competenței este definită ca fiind un sistem de verificare obiectivă a rezultatelor laboratoarelor de către agenții externe. Ea include compararea rezultatelor laboratoarelor de analiză internă cu cele ale altor laboratoare, obiectivul principal fiind stabilirea adevărului. Schemele de testare a competenței se bazează pe circulația regulată a probelor omogene printr-un coordonator, analiza probelor și o evaluare a rezultatelor. Participarea la schemele de testare a competenței furnizează laboratoarelor mijloace de evaluare obiective și care demonstrează temeinicia datelor obținute. Deși există câteva tipuri de scheme, ele au o trăsătură comună de comparare a rezultatelor testului obținute de un laborator de testare și pot fi "deschise" oricărui laborator sau laboratoarele pot fi invitate să participe la acestea. Schemele pot preciza evaluarea competenței laboratoarelor care efectuează analize specifice (de exemplu, plumb în sânge) sau analize cu caracter general (analiza alimentelor). Deși acreditarea și testarea competenței sunt teme diferite, evaluările în vederea acreditării vor folosi din ce în ce mai mult date legate de testarea competenței.

Este recomandat acum prin Ghidul ISO 25 (documentul internațional principal cu care operează agențiile de acreditare) ca agențiile de acreditare să ceară ca laboratorul care urmează să fie acreditat să participe la o schemă corespunzătoare de testare a competenței înainte de obținerea acreditării.

Organizațiile internaționale de standardizare AOAC International, ISO și IUPAC au cooperat pentru a produce de comun acord un "Protocol armonizat internațional de testare a competenței laboratoarelor chimico-analitice". Acest protocol este recunoscut și în sectorul alimentar al Uniunii Europene și de comisia "Codex Alimentarus". Protocolul face următoarele recomandări referitoare la testarea competenței, toate importante în sectorul alimentar.

Organizarea schemelor de testare

Cadru de lucru

Probele trebuie distribuite uniform participanților care urmează să returneze rezultatele într-un timp dat. Rezultatele vor fi analizate statistic de un organizator, iar participanții vor fi informați despre performanțele realizate. Laboratoarele cu rezultate slabe vor fi sfătuite, iar participanții vor fi informați permanent și în mod complet asupra evoluției schemei de testare. Participanții vor fi identificați numai prin cod pentru a păstra confidențialitatea.

Structura schemei pentru orice analit sau ciclu într-o serie ar fi: eșantioane (probe) preparate, probe distribuite regulat, probe participante la analiză și rezultatele obținute, rezultate analizate și performanța analizată, informarea participanților despre realizările lor, sfaturi disponibile pentru participanții slabi, trecerea în revistă de către coordonator, realizarea schemei, începerea rundei următoare.

Organizarea

Desfășurarea schemei va fi responsabilitatea laboratorului/organizației coordonator(e). Proba poate fi obținută din exterior sau poate fi preparată în laborator. Laboratorul coordonator trebuie să aibă o bună reputație în domeniul analizelor ce urmează să fie realizate. Coordonarea totală a schemei trebuie să fie făcută de un comitet mic de conducere, având reprezentanți din laboratorul coordonator (care trebuie să fie oameni de știință cu practică de laborator), din laboratoarele cu contract, unități profesionale corespunzătoare și participanți obișnuiți.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Probele

Probele ce urmează să fie distribuite trebuie să fie similare, în general, cu matricea probelor necunoscute care sunt analizate în mod obişnuit (în conformitate cu compoziţia matricei şi domeniul de concentraţie al analitului). Este esenţial ca probele să aibă omogenitate şi stabilitate în limite acceptabile. Materialul total preparat trebuie să fie efectiv omogen, astfel încât toate laboratoarele trebuie să primească probe care nu diferă semnificativ în concentraţia analitului.

Procedura care trebuie urmată pentru a testa heterogenitatea probei este: se prepară întreaga cantitate de material într-o formă satisfăcătoare; se împarte materialul în containere; se selectează aleator 10-20 de containere; se omogenizează conţinutul fiecărui container selectat; din fiecare se ia două eşantioane test; se analizează eşantioanele într-o ordine aleatoare ca o singură şarjă; se estimează deviaţia sampling (analiza deviaţiei într-un singur sens fără excluderea extremelor); se consideră precizia standard la valoarea medie a analitului (adică valoarea ţintă pentru deviaţia standard a testului de competenţă la concentraţia analitului de interes); pentru omogenitatea efectivă $\frac{\sqrt{\text{deviatia sampling}}}{\sigma} < 0{,}3$.

Laboratorul coordonator trebuie să arate că întreaga cantitate de probă este suficient de stabilă pe durata desfăşurării testului de competenţă. Deci, înainte de distribuirea probelor, stabilitatea matricei probei şi analitului trebuie să fie evaluată după stocarea corespunzătoare în mod ideal; verificarea calităţii probelor preparate trebuie să fie realizată de un al doilea laborator, deşi se recunoaşte că acest lucru ar determina probabil dificultăţi considerabile laboratorului coordonator. Numărul probelor care se distribuie pentru fiecare analit într-o şarjă nu trebuie să fie mai mare de 5.

Frecvenţa distribuirii probelor

În mod ideal, frecvenţa de distribuire într-o serie oarecare nu trebuie să fie mai mare decât cea de la fiecare două săptămâni care ar putea duce la o returnare defectuoasă a probelor şi rezultatelor. Dacă perioada de distribuire se extinde peste patru luni vor exista întârzieri inacceptabile în identificarea analitică, iar impactul schemei asupra participanţilor va fi mic. Frecvenţa este, de asemenea, legată şi de domeniul de aplicaţie şi de gradul de control intern al calităţii, care este cerut în acel domeniu. Deci, deşi intervalul de frecvenţă enunţat mai sus ar trebui respectat, pot exista circumstanţe când se acceptă o perioadă de timp mai lungă între distribuirea probei, de exemplu, dacă evoluţia probei pe un an este foarte scăzută. Comunicările asupra acestor probleme vor fi o atribuţie a Comitetului.

Estimarea valorii "alocate" (Rezultatul adevărat)

Există o serie de aproximări posibile pentru a determina rezultatul nominal real pentru o probă dar numai trei sunt luate în considerare în mod normal.

Rezultatul poate fi stabilit din cantitatea de analit adăugată probelor prin prelucrarea probei în laborator, alternativ, un laborator "referinţă" (sau un grup de astfel de laboratoare expert) pot fi rugate să măsoare concentraţia analitului utilizând metode exacte, sau în al treilea rând, rezultatele obţinute de către laboratoarele participante (sau un subgrup important dintre acestea) pot fi utilizate ca bază pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultatul nominal adevărat. Organizatorii unei scheme trebuie să furnizeze participanţi cu un statut clar care să confere baza repartizării valorilor de referinţă care vor lua în considerare opiniile Comitetului de Avizare.

Alegerea metodei de analiză

Participanţii pot utiliza, la alegere, metoda de analiză cu excepţia situaţiilor în care există alte instrucţiuni prin care să se adopte o metodă specifică. Se recomandă ca toate metodele să fie validate corespunzător înaintea utilizării. În cazurile în care rezultatul analitic este dependent de metodă, valoarea adevărată va fi evaluată utilizând acele rezultate obţinute folosind o procedură diferită. Dacă participanţii utilizează o metodă care nu este "echivalentă" metodei deficiente, atunci va apare o deviaţie automată în rezultat, atunci când performanţele acesteia sunt evaluate.

Criterii de performanţă

Pentru fiecare analit dintr-o etapă poate fi stabilit un criteriu pentru nivelul performanţelor faţă de care rezultatul obţinut de un laborator poate fi judecat. Un "scor" poate fi calculat pentru un nivel evaluat al unei performanţe pe o perioadă de timp.

Rezultatele raportate

Înregistrarea rapoartelor participanţilor va include informaţii asupra rezultatelor din toate laboratoarele împreună cu nivelul de performanţă al fiecărui participant. Rezultatele originale trebuie să fie prezentate pentru a uşura participanţilor verificarea intrărilor corecte ale informaţiilor. Deşi toate rezultatele trebuie raportate, aceasta nu poate fi posibilă în scheme foarte extinse (exemplu, 700 de participanţi determină 20 de analiţi într-o etapă/rundă). Deci, participanţii trebuie să primească cel puţin un raport, dar cu rezultatele tuturor laboratoarelor sub forma unei histograme.

Legătura cu participanţii

Participanţii trebuie să furnizeze un pachet de informaţii detaliat la intrarea în schemă. Comunicarea cu participanţii trebuie să fie prin scrisori de înştiinţare sau rapoarte anuale alături de întâlniri periodice deschise. Participanţii vor fi disponibili pentru a contribui la dezvoltarea schemei. Participanţii vor avea această schemă ca fiind a lor şi nu impusă de la distanţă de birocraţi.

Acorduri secrete şi falsificarea rezultatelor

Acordurile secrete pot avea loc între laboratoare, astfel încât informaţiile independente să nu fie transmise. Schemele pentru testarea competenţei trebuie destinate asigurării asupra unei cât mai reduse înţelegeri secrete şi falsificări. De exemplu, probe alternative pot fi distribuite în cadrul unei runde. De asemenea, instrucţiunile trebuie să clarifice faptul că înţelegerile sunt contrarii conduitei ştiinţifice profesionale şi servesc numai la acumularea beneficiilor următoare testului de competenţă.

Procedeul statistic pentru analiza rezultatelor

Prima treaptă în producerea unei contabilizări a rezultatului (o măsură unică a concentraţiei analitului în materialul testat) este obţinerea unei estimări a deviaţiei, astfel: Deviaţia = x X, unde X este adevărata cantitate de analit.

Eficacitatea oricărui test de competenţă depinde de utilizarea unei valori fiabile pentru X. Câteva metode sunt disponibile pentru stabilirea unei valori de lucru estimate, X (de exemplu: valoarea stabilită, subliniată mai jos).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formarea unui z-scor

Majoritatea schemelor testelor de competență compară deviația cu o eroare standard. O aproximare este aceea de a forma z-scor, dat de

$$z=(x-X)/\sigma \qquad (4.1)$$

unde σ este deviația standard; σ poate fi fie o estimare a variației actuale întâlnite într-o anumită rundă (s) estimată din rezultatele laboratoarelor după eliminarea extremelor sau ca țintă reprezentând maximele alocate variațiilor constând în informații valide. Această procedură este recomandată în Protocolul Internațional și deci trebuie urmărită în Uniunea Europeană.

O valoare țintă fixată pentru σ este preferabilă și poate fi atinsă în diferite moduri. Poate fi stabilită arbitrar cu o valoare bazată pe percepția modului în care laboratoarele vor evolua. Poate exista și o estimare a preciziei necesare pentru o anumită modalitate de interpretare a datelor. Valoarea lui σ poate fi derivată dintr-un model de precizie cum este curba Horwitz. Acest model furnizează o imagine generală de reproductibilitate, deviații substanțiale de la acestea pot fi exprimate pentru metode particulare.

Interpretarea valorii z

Dacă x și σ sunt bine estimate din media populației și deviația standard, atunci z va fi aproximativ normal distribuit. Un rezultat analitic este descris ca fiind cu o bună comportare când îndeplinește aceste condiții. O valoare absolută a lui z ($|z|$) mai mare sugerează apoi o slabă prestație în termeni de acuratețe. Această logică depinde de presupunerea unei distribuții normale care, cu excepția extremelor, pare a fi justificată în practică.

Cum z este standardizat, este comparabilă pentru toți analiții și metodele. Astfel, valorile lui z pot fi combinate pentru a da un rezultat compus pentru un laborator într-o rundă a testului de competență.

Valorile z pot fi astfel interpretate, după cum urmează

- $|z|<2$ "satisfăcător" are loc în 95 % dintre cazuri produse prin "rezultate de bună purtare"
- $2<|z|<3$, "întrebător" au loc în 5 % dintre cazuri produse prin "rezultate de bună purtare"
- $|z|>3$, "nesatisfăcător" vor avea loc în ≈0,1 % din cazuri de "rezultate de bună purtare".

Scheme de competență națională

Datorită cerințelor Uniunii Europene, un număr de state membre au introdus schemele de testare a competenței în domeniul alimentar. Majoritatea operează în conformitate cu protocolul de armonizare și, astfel, conform cerințelor internațional acceptate pentru operarea schemelor de testare a competenței în domeniul alimentației. Ministerul Britanic al Agriculturii, Pescuitului și Alimentației, spre exemplu, a dezvoltat o schemă de testare a competenței pentru laboratoarele de analiză a alimentelor (FAPAS-Schemă de evaluare a realizării analizelor alimentare). Schema se supune cerințelor Protocolului de Armonizare la care s-a făcut referire anterior și, astfel, poate fi privită ca o demonstrație practică a eficacității Protocolului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.6. Situaţia acreditării pe plan mondial

4.6.1. Acreditarea laboratoarelor în ţările Uniunii Europene

Pentru a favoriza comerţul este esenţial să te poţi baza pe testele şi analizele făcute în alte ţări astfel încât să poată fi evitată repetarea inutilă a testelor. În consecinţă, este cel puţin util, dacă nu necesar, să se cunoască statutul şi competenţele laboratorului de testare în ţările angajate în comerţul internaţional. Una dintre căile de obţinere a unei astfel de informaţii este de a avea sisteme de acreditare a laboratoarelor în diferite ţări şi deci de a creşte probabilitatea ca datele testelor produse de laboratoarele astfel acreditate să fie exacte şi de încredere.

4.6.1.1. Acreditarea laboratoarelor în Austria

Acreditarea laboratoarelor chimice în Austria [106] are câteva trăsături specifice care pot fi înţelese cel mai bine în termenii sistemului tradiţional de "laboratoare autorizate". Acest sistem, care datează dinaintea primului război mondial, prevedea un nivel de recunoaştere oficială a rezultatelor testării laboratoarelor selectate echivalent cu documentele oficiale. Deoarece acesta a fost un sistem strict naţional, a fost foarte respectat de public, ca şi de organele legiuitoare şi tribunale. Introducerea standardelor seriei EN 45000 în Austria a servit în două scopuri:

a) armonizarea la nivel naţional bazată pe Ghidul ISO 25 şi

b) înlocuirea sistemului tradiţional austriac de "laborator autorizat".

În special datorită celui de al doilea scop, în Austria acreditarea nu a fost introdusă în modul în care au fost introduse standardele de către Institutul Austriac de Standarde, ci sub forma unei legi federale pentru a face posibilă compatibilitatea cu sistemul legal naţional. Aceasta este poziţia unei legi subsidiare care îşi angajează vigoarea pe baze intenţionate şi dacă nu sunt exprimate alte cerinţe prin alte legi mai specifice. Legea a intrat în vigoare la 1 ianuarie 1993, iar organismul de acreditare a fost numit prin lege ca Ministerul de Afaceri Economice al Austriei, iar organismul de acreditare deja existent a fost transformat astfel încât să satisfacă liniile directoare ale EAL/WELAC. În principiu, acreditarea într-un context agricol este, de asemenea, dată de către Ministerul Agriculturii şi Pădurilor, dar această cale este una specială şi rar practicată. În conformitate cu standardele seriei EN 45000 a fost înfiinţat un organism separat, independent, în cadrul ministerului, pentru a executa noile legi ale acreditării. Laboratoarele autorizate în acord cu vechea lege şi-au pierdut validitatea, existând presiuni asupra laboratoarelor pentru aplicarea acreditării. Indiferent de tendinţa legală, acreditarea este dirijată în sensul unei mai bune recunoaşteri internaţionale, fiind benefică pentru laboratoarele publice.

Dacă un laborator cere acreditarea, această cerere trebuie să includă următoarele elemente: manualul calităţii, o listă completă a procedurilor de testare pentru care este cerută acreditarea şi informaţii bazate pe statutul legal al laboratorului. Pentru a asigura maximul de compatibilitate cu sistemele corespondente din Europa, organismul austriac de acreditare se ghidează în deliberări după standardele seriei EN 45000 şi alte documente de înţelegere internaţională ca Ghidurile EURACHEM şi WELAC/EAL. În chimia analitică acest lucru se regăseşte în accentul care se pune pe validarea metodei ca o condiţie esenţială pentru acreditare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.6.1.2. Acreditarea laboratoarelor în Danemarca

Sistemul de acreditare danez-DANAK- este cel mai vechi din Europa, înființat în 1973 sub formă de "Consiliul Național de Testare-STP", mai vechi decât acesta, pe plan mondial, fiind cel al Australiei și al Noii Zeelande [106].

DANAK este condus de guvernul danez prin intermediul Agenției Daneze pentru Dezvoltarea Schimbului și Industriei (EFS). Acreditarea daneză este voluntară și deschisă pentru toate laboratoarele calificate din sectorul privat și public. În mod obișnuit acreditarea pentru laboratoarele de testare este garantată pentru o perioadă de 5 ani. Pe parcursul acestei perioade DANAK va verifica prin trei vizite dacă laboratorul continuă să îndeplinească cerințele pentru acreditare. Dacă laboratorul solicită reînoirea acreditării după 5 ani se impune o nouă inspecție.

La începuturile sale DANAK realizează numai activități de acreditare a laboratoarelor de testare și calibrare, însă astăzi acestea reprezintă doar unul din cele patru domenii cheie ale DANAK. Celelelate trei domenii sunt:

-acreditarea organsimelor pentru certificarea produselor;

-acreditarea pentru inspecție;

-acreditarea organismelor care certifică sistemele de control al mediului, companii și persoane care se ocupă cu verificarea problemelor în materie de mediu.

DANAK realizează, de asemenea, inspecția GLP a laboratoarelor din domeniile reglementate de ministerul pentru mediu, în conformitate cu regulile OECD. DANAK este semnatar al acordurilor multilaterale cu EAL și WELAC.

Conducătorul DANAK este șeful departamentului "Condiții Internaționale de Schimb" al EFS. Evaluatorii șefi sunt angajați de EFS pe baza unui contract. DANAK are un comitet de recomandare care este consultat în cazul problemelor fundamentale care privesc principiile de acreditare a laboratoarelor. Pe lângă comitetul de recomandare există câteva comitete de lucru sectoriale cu subiecte specifice fiecărui tip de laborator. În prezent există trei comitete care sunt axate pe calibrare, analize de mediu și analize de alimente. Membrii comitetelor sectoriale sunt experți, reprezentanți ai ministerelor preocupate cu acest domeniu și reprezentanți ai beneficiarilor laboratoarelor acreditate.

Acreditarea laboratoarelor de testare și calibrare este realizată în acord cu standardele seriei EN 45001. Toate laboratoarele care sunt acreditate să realizeze analize chimice trebuie să participe la un program de testare a competenței în domenii care sunt acreditate.

Există două comitete sectoriale care se ocupă cu problemele laboratoarelor chimice, cu analizele de mediu și cu analizele de alimente. În martie 1995, în Danemarca existau deja 70 de laboratoare acreditate pentru efectuarea de analize chimice și/sau teste microbiologice care reprezintă aproximativ 40 % din numărul total de laboratoare acreditate din Danemarca. În Danemarca a fost acreditat și un laborator mobil instalat într-un vehicul, care satisface cerințele standardului EN 45001, pentru analiza azotaților, bazat pe un mic spectrometru construit într-o valiză, putând fi utilizat cu ușurință pe teren.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

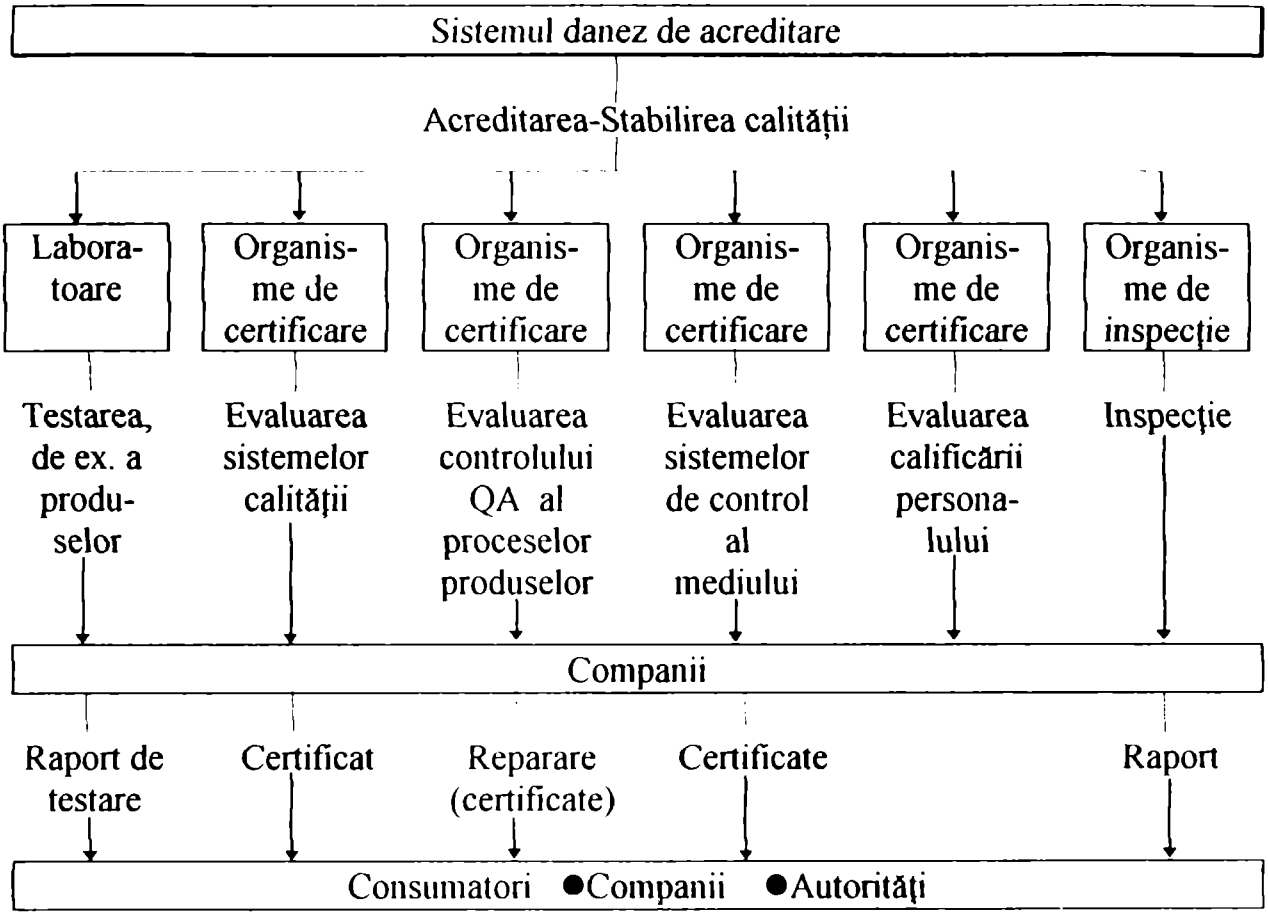


Figura 4.7. -Sistemul danez de acreditare

4.6.1.3. Acreditarea laboratoarelor în Elveţia

Eticheta "Swiss Made" este recunoscută pentru calitatea şi încrederea pe care le oferă, dar nu este suficientă pentru a inspira încrederea beneficiarului de produse şi servicii [119]. În ultimii ani industria elveţiană s-a străduit să introducă sisteme internaţionale pentru recunoaşterea calităţii în producţie şi testare. Tot în acest interval de timp s-au înfiinţat instituţii care se ocupă cu servicii de acreditare şi certificare, datorită Pieţei Comune Europene, piaţă care caută să promoveze schimbul pe baza unor înţelegeri de recunoaştere mutuală a rezultatelor testării laboratoarelor acreditate.

Industria chimică elveţiană ocupă locul al doilea în ceea ce priveşte exportul, după industria de maşini şi electronică. Concentrarea pe producţia de produse farmaceutice şi diverse produse chimice implică o puternică angajare a cercetării şi dezvoltării activităţii de asigurare a calităţii şi o sporire a consideraţiei pentru chimia analitică. Multe domenii începând de la metalurgie la agricultură, prelucrarea alimentelor, sănătate, se bazează pe chimia analitică în procesele de control şi de asigurare a calităţii.

În ultimul timp, chimia analitică a câştigat o mai mare importanţă datorită cerinţelor impuse de protecţia mediului prin legislaţie şi datorită progreselor înregistrate în diagnosticarea medicală şi chimia clinică. Pe lângă industrie, comerţ,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

laboratoare particulare, cantonale şi de protecţie a mediului, de chimia analitică beneficiază şi cercetarea guvernamentală, laboratoarele de testare şi institutele, în scopul asigurării calităţii.

La asigurarea calităţii contribuie organizaţii particulare şi publice din discipline variate:

-educare şi pregătire prin institute de învăţământ superior şi şcoli economice;

-asociaţii profesionale;

-organizaţii de standarde.

Înaltul nivel profesional şi calitatea activităţii analitice a personalului - de la chimist la laborant - se bazează pe departamentele de chimie din universităţi, colegii tehnice şi şcoli economice. În ultimii ani s-a înregistrat o lipsă a chimiştilor analişti instruiţi elveţieni, în parte datorită dispariţiei catedrelor de chimie analitică. Importanţa chimiei analitice pentru multe discipline şi pentru asigurarea calităţii a fost acum recunoscută şi s-au luat măsuri pentru îmbunătăţirea acesteia. Una dintre măsurile luate a fost de a reînfiinţa unele dintre catedrele de chimie analitică. În plus, au fost create centre de excelenţă de chimie analitică (Kompetenzzentrum) de către Institutul Federal Elveţian al Tehnologiei din Zürich şi Universitatea din Geneva. Scopul principal al acestor centre este de a colabora cu industria şi ceilalţi beneficiari ai chimiei analitice, precum şi educaţia şi pregătirea în chestiuni de asigurare a calităţii.

Societăţile de profit îşi aduc şi ele o contribuţie importantă la educaţie şi pregătire. Secţiunea de Chimie Analitică (S.A.Ch) a Noii Societăţi de Chimie Elveţiană (NSGC) este elementul principal care mobilizează chimia analitică, în seminariile lor, asigurarea calităţii fiind un subiect obişnuit.

Asociaţia Elveţiană de Standardizare (ANV) are legătură cu ISO şi CEN prin cooperarea în cadrul unor comitete tehnice naţionale şi internaţionale, dezvoltând noi standarde şi ghiduri pentru armonizarea calităţii. Comitetul Elveţian pentru Testare şi Certificare-SAPUZ- care este un comitet tehnic al Asociaţiei Elveţiene pentru Standardizare, a fost creat ca o imagine în oglindă a Organizaţiei Europene pentru Certificare şi Testare-EDTC, în vederea creerii unor firme europene care să îmbine armonizarea tehnică a cerinţelor calităţii cu liberul schimb. Reprezentanţii industriei, comerţului, agenţiile guvernamentale, comunităţile de testare, asociaţiile de calitate, consiliile corporaţiilor pentru acreditare şi certificare colaborează în cadrul unor comitete variate, cum ar fi: "Calibrare", "Inspecţie", "Testare", ultimele reprezentând EUROLAB-CH şi EURACHEM-CH. O sarcină importantă a EURACHEM-CH este aceea de a căuta consensuri şi de a furniza recomandări în cadrul seminariilor despre asigurarea calităţii în laboratoarele chimice.

Societatea Elveţiană pentru Promovarea Calităţii (SAQ) este activă în domeniul sistemelor calităţii, managementului calităţii totale (TQM) şi sistemelor de management al calităţii mediului (ISO 14001). Cele mai importante activităţi ale SAQ sunt educarea şi pregătirea; în acest sens se organizează cursuri în managementul calităţii şi se acordă diplome SAQ de "Manager în Sistemul de Calitate".

Unele companii producătoare de produse chimice au introdus sistemul calităţii în acord cu seria de standarde ISO 9000 şi au cerut certificarea prin atestarea elveţiană. Companiile producătoare de produse farmaceutice şi chimice care utilizează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

materiale neprelucrate trebuie să-şi conformeze activitatea cu regulile GLP şi GMP. Testarea produselor farmaceutice, a pesticidelor şi a produselor chimice industriale, inclusiv activitatea analitică, trebuie să fie în concordanţă cu GLP. Există cazuri în care companiile au adoptat ambele sisteme-ISO 9000 şi GMP pentru activitatea de producţie şi EN 45001 şi GLP pentru activitatea de testare. Armonizarea şi convergenţa sistemelor calităţii este binevenită.

Sistemul de Acreditare Elveţian (SAS) a fost conceput ca parte a Oficiului Elveţian de Metrologie (OFMET) care garantează recunoaşterea calibrării laboratoarelor, încă din anul 1985. SAS este organismul oficial de acreditare în Elveţia. Ca organizaţie guvernamentală, SAS se bazează pe ordonanţa de acreditare, care introduce un nou capitol în desemnarea organizaţiilor responsabile cu evaluarea conformităţii produselor din domeniul reglementat. În acord cu ordonanţa mai sus menţionată, directorul manager al OFMET acordă acreditarea după o evaluare cuprinzătoare realizată de SAS şi după examinarea raportului de către un consiliu de acreditare independent. Acest consiliu numit în funcţie de către guvernul elveţian este alcătuit din nouă membrii care reprezintă industria elveţiană, administraţia federală şi cantonală şi universităţi. Evaluarea SAS este coordonată de propria sa echipă care este responsabilă pentru evaluarea sistemului calităţii. Evaluatorii SAS posedă o pregătire tehnică şi o vastă experienţă fiind pregătiţi inclusiv pentru managementul calităţii. Pentru partea tehnică a evaluării, SAS a angajat experţi tehnici cu experienţă în domeniile de interes. Evaluatorii primesc o pregătire suplimentară prin SAS înainte de a se angaja în activitatea de evaluare.

Odată ce o organizaţie a fost acreditată, va fi verificată cu regularitate de către SAS. SAS îşi realizează îndatoririle sale în beneficiul economiei elveţiene, la un înalt nivel al calităţii, corect, eficient şi rapid, acţionând în concordanţă cu toate standardele seriei EN 45000. SAS participă activ în organizaţiile internaţionale de standarde cum ar fi ISO şi CEN/CENELEC şi în organizaţiile pentru acreditare ca: Cooperarea Europeană pentru Acreditarea Laboratoarelor (EAL) şi Cooperarea Europeană pentru Acreditarea şi Certificarea Laboratoarelor (EAC). SAS îşi aduce contribuţia activă în Cooperarea Internaţională pentru Acreditarea laboratoarelor (ILAC) şi Forumul Internaţiuonal pentru Acreditare (IAF). Performanţele Serviciului Elveţian de Acreditare sunt recunoscute de membrii înţelegerilor multilaterale EAL şi EAC. După o evaluare cuprinzătoare a performanţei SAS, semnatarii acordului multilateral sunt gata să promoveze recunoaşterea organizaţiilor de acreditare din Elveţia în ţările lor. Pentru recunoaşterea mutuală a rapoartelor şi certificatelor, SAS a semnat toate acordurile multilaterale existente şi este angajat în stabilirea acordurilor bilaterale sau multilaterale viitoare cu organismele de acreditare din afara Europei.

La nivel naţional SAS activează în cadrul SAPUZ (fig. 4.8.). Acest lucru a avut ca rezultat o creştere rapidă a infrastructurii, a mai mult de 250 organisme pentru acreditare din Elveţia, care oferă următoarele tipuri de servicii în aproape toate sectoarele tehnice: calibrare, testare, certificarea produselor, sisteme ale calităţii, sisteme de eco-management şi pentru inspecţia personalului. Adresele acestor organisme împreună cu serviciile pe care le oferă sunt publicate în indexul SAS, împreună cu scopurile lor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

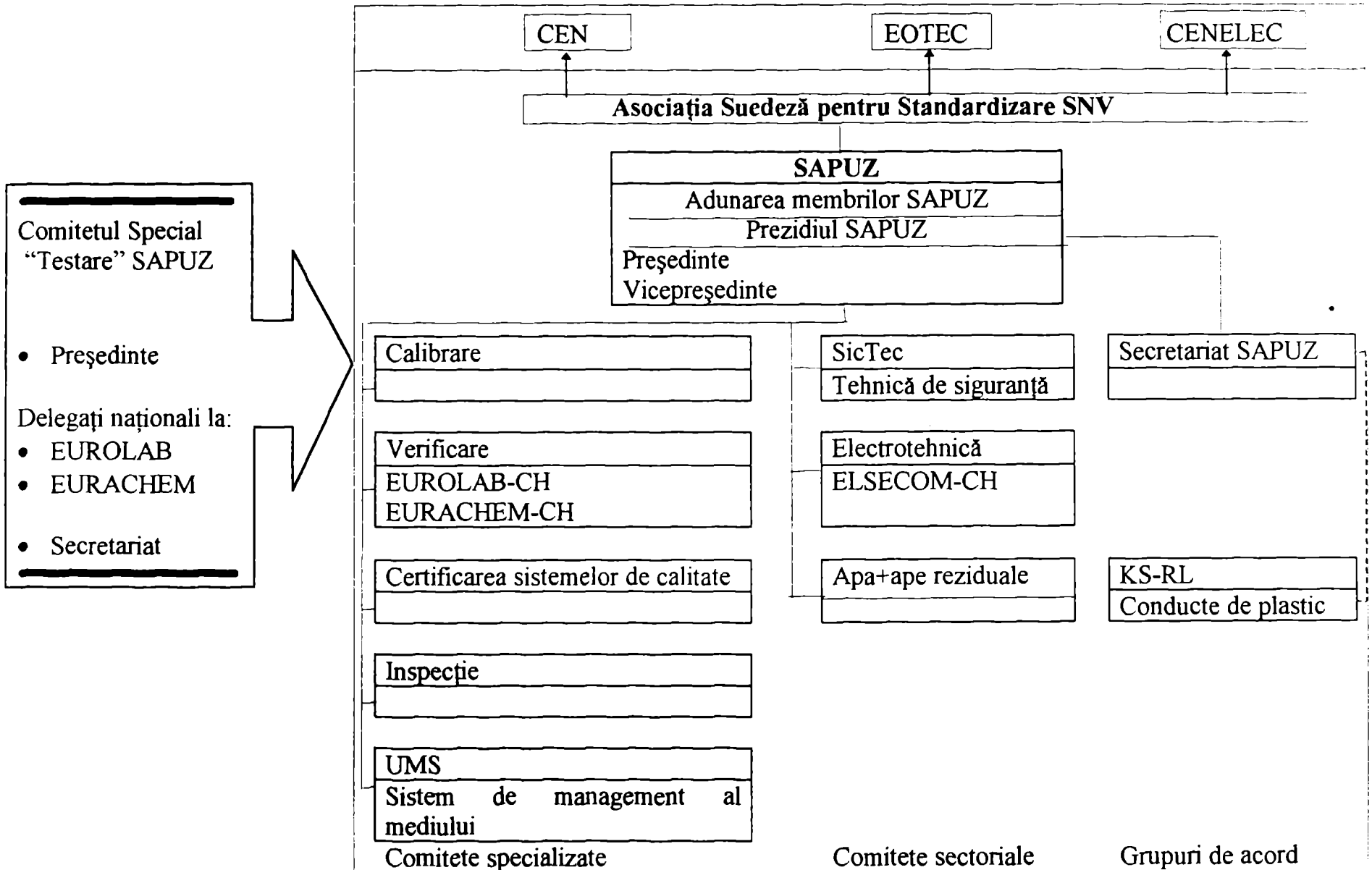


Figura 4.8. -SAPUZ: Comitetul Elveţian pentru Testare şi Certificare [15]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De când industria chimică a căpătat o importanţă semnificativă în Elveţia, a fost necesară stabilirea unei infrastructuri pentru a monitoriza concordanţa cu principiile OECD de Bună Practică de Laborator (GLP). Aproximativ 70 de laboratoare industriale şi particulare din domeniul farmaceutic şi al protecţiei mediului sunt confirmate de autorităţile de monitorizare GLP elveţiene. Programul elveţian de monitorizare este în deplin acord cu principiile OECD şi recunoscut oficial de toţi membrii OECD. A fost stabilită o colaborare între GLP şi SAS datorită interesului arătat de un număr de laboratoare pentru a satisface principiile GLP şi acreditarea în acord cu standardul EN 45001. Scopul acestei colaborări este de a coordona evaluarea şi supravegherea inspecţiilor, când acestea sunt cerute de laborator.

4.1.6.4. Acreditarea laboratoarelor în Finlanda

Organismul naţional de acreditare în Finlanda este Centrul pentru Metrologie şi Acreditare [106]. Activitatea de acreditare a laboratoarelor (autorizarea) în Finlanda a început în 1978, când Centrul de Inspecţie Tehnică a autorizat primele laboratoare de calibrare. Activităţile de acreditare în Finlanda au fost reorganizate în primăvara anului 1991 când a fost înfiinţat Centrul pentru Metrologie şi Acreditare. Noul centru, care este un organism guvernamental cu fundament public, este organismul naţional de acreditare în conformitate cu Decretul Guvernamental 1568/91 de acreditare a organismelor care să realizeze testarea, inspecţia certificarea şi calibrarea.

Unitatea Centrului de Metrologie şi Acreditare responsabilă pentru activităţile de acreditare este denumită FINAS (Finish Accreditation System).

Scopul activităţii de acreditare şi procesul luării deciziilor a fost descris în Decretul 1568/91 şi amendamentul 1533/94. FINAS apreciază laboratoarele pentru conformitate utilizând criteriile standardului SFS-EN 45002. Laboratoarele trebuie să îndeplinească criteriile standardelor SFS-EN 45001, Ghidului ISO/IEC 25 şi laboratoarele de calibrare, în plus, şi criteriile specificate în Cerinţele Suplimentare pentru Laboratoarele de Calibrare. Aceste cerinţe suplimentare se bazează pe cerinţele WECC pentru laboratoarele de calibrare. Organismul de acreditare virtual poate ridica sau suspenda acreditarea dacă laboratorul nu continuă să funcţioneze la cerinţele acreditării. Ca o garanţie că criteriile sunt satisfăcute, FINAS face vizite de control în laboratoare la intervale de 6-12 luni. La vizitele de control sunt prezenţi evaluatorul principal cât şi evaluatorul tehnic. Acreditarea organismelor de certificare şi inspecţie are proceduri similare care nu vor fi descrise aici.

Organismul de acreditare care operează conform standardului SFS-EN 45003, a Manualului Calităţii şi a procedurilor, este condus de conducătorul sistemului de acreditare ajutat de patru evaluatori de meserie, toţi fiind pregătiţi şi pentru evaluarea sistemelor calităţii. Experţi tehnici din diferite domenii ale tehnologiei au fost perfecţionaţi pentru a funcţiona ca evaluatori tehnici. Organismul de acreditare organizează cursuri de perfecţionare de trei zile pentru evaluatori tehnici. Organismul de acreditare are în prezent în jur de 120 de evaluatori tehnici.

FINAS acreditează toate tipurile de laboratoare care îndeplinesc cerinţele SFS-EN 45001 şi a Ghidului ISO/IEC 25. Laboratoarele solicitante sunt evaluate conform SFS-EN 45002. FINAS a acreditat 31 de laboratoare de testare şi 29 de laboratoare de calibrare (la sfârşitul lui martie 1995) şi face vizite de inspecţie la laboratoarele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acreditate. Laboratoarele chimice reprezintă jumătate din laboratoarele acreditate. Conducătorul organismului de acreditare nominalizează un evaluator principal pentru a fi responsabil de efectuarea unei aplicații. Evaluatorul principal selectează o echipă competentă astfel încât scopul acreditării aplicației să fie îndeplinit. Echipa de evaluatori este stabilită când laboratorul este de acord, în scris, cu membrii echipei. Evaluatorul principal prezintă o estimare a costurilor totale ale evaluării, pe care laboratorul este rugat să o semneze înainte de începerea evaluării. Vizita de evaluare va fi planificată și stabilită de echipa de evaluare și de laboratorul solicitant. Atenție specială se acordă rezultatelor din comparații interlaborator, dacă sunt disponibile. Dacă nu există rezultate din astfel de comparații sau nu sunt considerate a fi de încredere, i se cere laboratorului să efectueze teste de competență pe parcursul vizitei. La finalul vizitei de evaluare concluziile sunt raportate laboratorului și acțiuni corective sunt acordate în scris. Evaluatorul principal va da organismului de acreditare un sumar al rezultatelor și va indica observațiile și recomandările echipei. Fiecare evaluator va face un raport despre observațiile sale. Când acțiunile corective au fost făcute și raportate, evaluatorii vor da o rezoluție a rezultatelor acțiunii corective și recomandările lor către organismul de acreditare. Evaluatorul principal scrie un raport concludent și o schiță de proiect de acreditare.

Decizia de acreditare este emisă apoi de FINAS. Acreditarea este acordată pentru un timp limitat, de obicei 4 ani. Laboratorul trebuie să se supună continuu cerințelor de acreditare. Dacă aceste cerințe nu sunt îndeplinite organismul de acreditare poate retrage sau suspenda acreditarea sau să reducă scopul acreditării. Laboratorul trebuie să informeze FINAS despre orice modificare relevantă care influențează laboratorul acreditat. Dacă se modifică statutul legal al laboratorului acreditat, de ex, cu schimbarea apartenenței, efectul său asupra activității laboratorului trebuie urmărit și trebuie luată o nouă decizie de acreditare. Scopul acreditării poate fi schimbat sau lărgit, la cererea laboratorului. Laboratoarele acreditate trebuie să utilizeze logica FINAS. Condițiile pentru utilizarea logicii FINAS sau trimiterile la FINAS sunt stabilite în decizia de acreditare.

Organismul de acreditare emite documente de interpretare pentru laboratoarele solicitante și cum să se supună criteriilor de acreditare. De asemenea, păstrează înregistrări ale laboratoarelor de testare și calibrare acreditate și monitorizează și controlează concordanța operațiilor lor cu cerințele. Organismul de acreditare emite, de asemenea, o carte de adrese a laboratoarelor acreditate, ce conține informații de contact și scopul acreditării. Organismul de acreditare organizează perfecționări necesare operațiilor relevante, efectuează publicări și activități de informare în domeniu, și participă la acorduri și dezvoltări ale comparațiilor interlaboratoare naționale și internaționale. El urmează dezvoltarea generală în domeniul acreditării, propune măsuri pentru dezvoltarea în continuare a procedurilor relevante, participă la activități EAL, LAC și stabilește acorduri legate de recunoașterea mutuală a laboratoarelor acreditate cu organizații străine corespunzătoare din EAL.

4.1.6.5. Acreditarea laboratoarelor în Germania

Datorită sistemului dual din Germania, sistemul german de acreditare a fost conceput într-un anumit fel astfel încât să fie transparent și comparabil în cadrul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

european [106, 120]. De aceea, timp de zece ani modelul de acreditare german a preocupat numeroase asociaţii, institute de comerţ şi industrie, în vederea urmăririi liniei directoare a politicii Comisiei Europene. O idee originală a fost aceea de a plasa tot sistemul de acreditare sub jurisdicţie de stat, bazată pe faptul că sistemele de acreditare ale partenerilor europeni sunt stabilite pe structuri guvernamentale. Asociaţiile de afaceri au refuzat să abandoneze acreditarea şi testarea din domeniul privat şi de atunci au trebuit să trieze amalgamul de organisme de acreditare din sectorul privat, pentru a obţine un sistem omogen. Economia a fost cea care a dictat că statul nu este singurul organ competent pentru acreditare. Pe acest fundal, şi în conformitate cu reacţia la transformările emanate la Conferinţa de la Bruxelles, de la sfârşitul anilor `80, s-a născut ideea înfiinţării unui instrument în sectorul privat. Aşa numitul model "BDI" sau"TGA" a cărui idee centrală a fost dezvoltată de comitetul special BDI Tehnologie şi Lege, în noiembrie 1988, şi conţinea acele elemente ale sistemului german de acreditare care a fost realizat în prezent. Agenţiile asociate pentru acreditare ca instrument şi fuziunea acestor acreditări ale sistemului privat, formează o parte din consiliul comun de acreditare german în care statul operează în aceeaşi măsură dar pentru domeniul regular al acreditării. În acelaşi timp, comitetul a recomandat expres preferinţa lui pentru un organism de acreditare pluralist al sectorului privat cu participarea cercurilor interesate la o instituţie centralizată condusă de stat.

În august 1990, TGA (Agenţiile Asociate pentru Acreditare, Co. Ltd.) a fost inaugurată ca parte a sistemului german de acreditare care trebuia înfiinţat. Membrii fondatori ai TGA sunt 12 organizaţii conducătoare de comerţ, ele însele neavând nici un interes comercial în acreditare. Comitetul General al TGA coordonează activitatea în vederea asigurării transparenţei cerute în Europa. Acest comitet general coordonează sectoare înrudite cu industria şi acordă independent acreditare ingineriei mecanice şi electrice, chimice şi altor domenii.

Sistemul german de acreditare are următoarele obiective principale:

1. Să folosească aproape un secol de experienţă în recunoaşterea competenţei laboratoarelor şi organelor de acreditare.

2. Să creeze o structură legată de sector. Aceasta înseamnă că asemeni autorităţilor corespunzătoare domeniilor obişnuite, ramuri industriale largi şi domenii speciale din domenii specifice au desemnat propriile lor organizaţii de acreditare. În activitatea lor, toate organele de acreditare se bazează pe cunoştinţele tehnice înalte ale instituţiilor şi laboratoarelor de cercetare de stat şi particulare, pe autorităţile statului de testare a materialelor, pe federaţiile industriale şi pe o multitudine de experţi principali şi juraţi.

3. Să îmbunătăţească calitatea testării şi atestării prin acreditare.

4. Să permită ca rezultatele atestării din Europa să fie recunoscute printr-o cooperare strânsă între experţi.

Reprezentanţi atât din partea acreditării de stat şi a organelor de acreditare din zona voluntară sunt egal reprezentaţi în DAR. În plus, câte un reprezentant din Institutul German pentru Standardizare (DIN), Ministerul Federal German pentru Economie (BMWi) şi Ministerul Federal German pentru Muncă şi Probleme Sociale (BMA) este membru DAR (vezi fig. 4.9.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

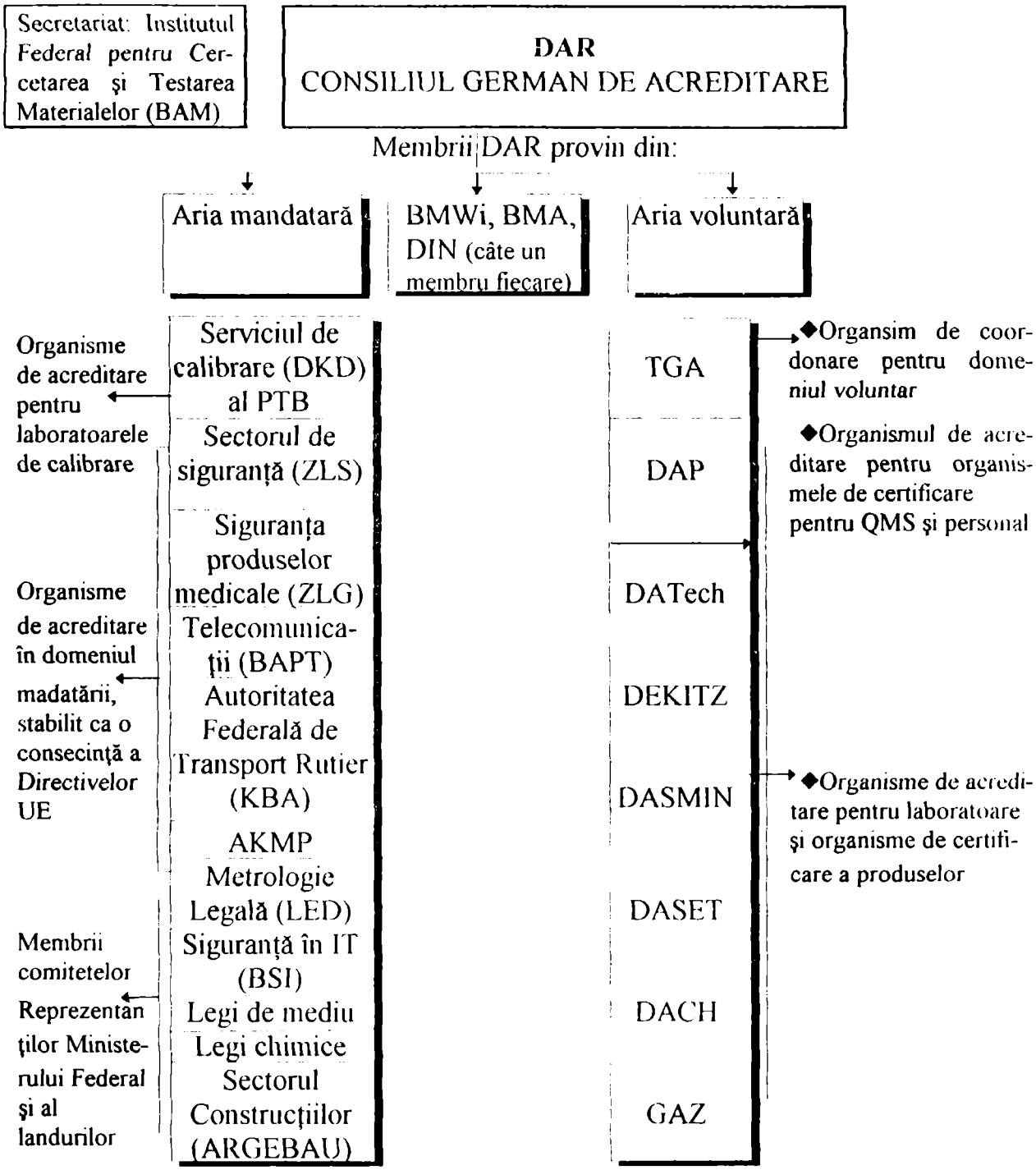


Figura 4.9. - Structura Consiliului German de Acreditare (DAR) [120].

Principalele sarcini ale DAR sunt:

-coordonarea activităţii în zona de acreditare şi recunoaştere a laboratoarelor de testare şi calibrare şi a organelor de atestare şi inspectare din Germania;

-reprezentarea intereselor germane în organizaţiile naţionale, europene şi internaţionale care se ocupă de acreditare şi recunoaştere (ILAC, EAL, EAC, IAF);

-înregistrarea acreditărilor şi recunoaşterilor germane.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Secretariatul DAR este situat în Institutul Federal pentru Cercetarea şi Testarea Materialelor. Reprezentarea ariei voluntare a DAR este coordonată de TGA. În afara sarcinilor de coordonare, TGA exercită funcţiile unui organ de acreditare pentru *organele de atestare pentru sistemul de calitate.*

Există patru comitete în DAR. ABT (Comitetul pentru pregătirea evaluatorului) lucrează asupra unui program de pregătira pentru evaluatori în procedurile de acreditare pentru persoanele vorbitoare de limbă germană împreună cu sistemele de acreditare ale Austriei şi Elveţiei şi cerinţele pentru numirea evaluatorilor. AZ (Comitetul pentru Cooperare) sprijină cooperarea între organismele de acreditare, care lucrează în sistem neobişnuit şi interrelaţiile între acreditare şi notificare. AIZ (Comitetul cooperării internaţionale) sprijină DAR, în reprezentarea intereselor germane în organizaţiile internaţionale (ex. EAL, EAC, IAF, ILAC). ATF (Comitetul pentru probleme tehnice) elaborează recomandări tehnice de natură orizontală (exemplu, trasabilitatea în testare/calibrare, comparaţii între laboratoare, validare).

Germania posedă organe de acreditare care lucrează în domenii speciale atât în aria mandatară cât şi în domenii specifice. Tabelul 4.1. prezintă o privire de ansablu asupra posibilităţilor şi domeniilor speciale ale câtorva organe de acreditare. Toate organele de acreditare utilizează un certificat uniform de acreditare (fig. 4.10).

Tabelul 4.1. Organisme de acreditare în Germania şi domeniile lor de acţiune.

Organismul de acreditare	Tipul de program	Subiecte
✦ Arie voluntară		
TGA	✦Coordonarea activităţilor corpurilor private de acreditare	✦Coordonarea
	✦Acreditarea şi certificarea organismelor pentru QMS	✦Asigurarea calităţii în toate ramurile;
	✦Certificarea şi acreditarea organismelor pentru personal	✦Certificarea personalului pentru testări nedistructive şi inginerie
✦Coordonate de TGA		
DAP	✦Acreditarea laboratoarelor de testare, certificarea organismelor pentru produse şi corpul de inspecţie	✦Analiza chimică, testări nedistructive, analiza alimentară, teste mecano-tehnice, analiza aerului şi particulelor fibroase, inginerie, protecţia contra incendiilor, testarea mărfurilor, tehnologie maritimă şi energie eoliană, acustică şi vibraţii, ingineria construcţiilor, prelucrare în toate domeniile, tehnologie medicală, protecţia mediului, agricultură, investigarea condiţiilor de bază

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATech	✦Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare pentru produse	✦Securitatea echipamentului electric, EMC, echipamente de înaltă tensiune, componente electronice, echipamente industriale de joasă tensiune, tehnologia siguranţei şi protecţia împotriva incendiilor, cabluri şi linii, inginerie mecanică, mecanică fină, optică.
DEKITZ	✦Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare pentru produse	✦Hard şi soft, tehnologia informaţiei
DASMIN	✦ Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare pentru produse	✦Petrol, produse petroliere şi produse corelate, gaze naturale, petrochimie, analiza mediului
DACH	✦Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare pentru industria chimică	✦Analiza chimică şi fizico-chimică, investigaţii microbiologice, investigaţii în ingineria aplicată, testări în securitatea tehnologiei
DKD	✦Acreditarea laboratoarelor de calibrare pentru toate cantităţile fizice	✦Lungimea şi alte cantităţi geometrice, cantităţi mecanice şi acustice, cantităţi electrice, optice, dozimetrice
Aria obişnuită		
ZLS	✦Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare pentru produse, QMS şi personal	✦Facilităţi utilizabile în lucru, echipament de protecţie, iluminare, încălzire, echipament de aerare/ ventilare, mecanică cosmică, jucării, echipament electric uzabil, echipamente medico-tehnice, instalaţii de supervizare
ZLG	✦Acreditarea laboratoarelor de testare, certificarea QMS şi echipamente neactive medicale Acreditarea organismelor de certificare pentru personal	✦Echipamente medicale de unică folosinţă şi implanturi, echipamente neactive medical pentru utilizări multiple, echipamente şi materiale stomatologice.
BAPT	✦Acreditarea laboratoarelor de testare şi a organismelor de certificare	✦Telecomunicaţii şi compatibilitate electromagnetică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)
Braunschweig und Berlin
Deutscher Kalibrierdienst (DKD)
vertreten im

Deutschen AkkreditierungsRat

Akkreditierung

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) akkreditiert hiermit
das Kalibrierlaboratorium für pH-Wert-Referenzmaterialien
bei E. Merck
Analytisches Zentrallaboratorium
Frankfurter Straße 250
64293 Darmstadt
als Kalibrierlaboratorium nach DIN EN 45001 für Kalibrierungen in folgenden Bereichen:
pH-Wert

Die Anlage ist Bestandteil der Urkunde und besteht aus einer Seite.
DAR-Registriernummer: DKD-K-14301

Braunschweig, den 13.12.1994

Prof. Dr. V. Kose
Vizepräsident der PTB

Im Auftrag

Dir. u. Prof. Dr. W. Beyer
Gruppenleiter in der PTB

Siehe Hinweise auf der Rückseite

Figura 4.10. - Exemplu de Certificat de Acreditare al DAR [120].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În privința competenței organelor de acreditare, acreditorii germani pornesc de la ideea că, în lumea cerințelor tehnice pentru acreditare, evaluatorii și membrii comitetelor de sector care avizează organismul de acreditare ar trebui să aibă o influență decisivă asupra acreditării. Cu cât competența tehnică a evaluatorilor este mai înaltă, cu atât mai mult ei sunt familiarizați cu testele specifice și tipurile de teste pentru care este cerută acreditarea. Adică, cu un grad înalt de certitudine și în timp scurt, ei pot afla într-o evaluare pe loc dacă laboratorul este competent și are posibilitatea să aplice procedeele test conform reglementărilor. Cu ajutorul înaltei lor competențe tehnice și a cunoștințelor lor speciale în domeniile specifice, membrii unui comitet de sector sunt capabili de a elabora liste de verificare lizibile sau moduri de evaluare pentru domenii test specifice.

Ca și acordul cu criteriile menționate în standardul EN 45003, cunoștințele experților disponibili în corpul de acreditare sunt esențiale pentru calitatea muncii lor. Deci, competența unui organ de acreditare înseamnă nu numai competența personalului sau de a urma procedurile internaționale aromizate într-un mod transparent, dar înseamnă și cunoștințe profunde tehnice ale evaluatorilor și membrilor Comitetului de Sector.

Relațiile strânse între organele de acreditare și federațiile industriale, instituții și experți, asigură că acreditările în sectoarele respective sunt rezolvate în mod armonios și, în particular, conduc la o îmbunătățire calitativă a testelor și atestărilor în sectorul industrial. Aceste grupuri și federații au influențat în mod esențial organizarea organelor de acreditare în sectorul lor astfel încât să promoveze interesul lor într-un produs de încredere și corect. Ei tind la operarea efectivă a organismelor de acreditare bazată pe cunoașterea exactă a necesităților ramurii și a problemelor specifice domeniului tehnic. În același timp, ei garantează transparența necesară și suportul industrial pentru acreditare. Cu toate acestea, independența cerută pentru acreditare este garantată, deoarece experții din grupurile respective acționează în mod imparțial, iar evaluarea documentelor și criteriilor este elaborată prin consultare cu toate cercurile interesate în acest domeniu de testare.

Primele experiențe în lucrul cu aceste organe de acreditare au arătat că un curs efectiv de acreditare și o includere timpurie a experților în acreditare este posibilă prin specializarea lor în domeniile tehnice specifice. Contactele strânse între personalul corpului de acreditare, evaluatorii lor și experții produce un impuls esențial pentru îmbunătățirea calității în laboratoarele de testare și în organele de atestare.

Din punctul de vedere al competenței tehnice a laboratorului, scopul acreditării este compatibilitatea și, prin urmare, recunoașterea și acceptarea internațională a rezultatelor testelor. Dacă aceasta urmează să fie atinsă, prioritate trebuie dată evaluării competenței tehnice a laboratorului conform cu EN 45001. Competența tehnică este legată de acordul cu cerințele specifice pe care sunt bazate: management și organizări de protocol, echipamente și proceduri de lucru.

De o mare importanță sunt cerințele:

1. Calificarea tehnică. Pregătirea și experiența profesională a personalului și managerului laboratorului vor corespunde procedeelor test și vor fi actualizate în mod permanent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Echipamentul tehnic. Echipamentul va fi corespunzător procedeelor test cerute, va fi păstrat în mod constant, iar documentaţia despre întreţinere va fi pusă la dispoziţie. Dispozitivele de măsură vor fi urmărite la nivelul standardelor de referinţă naţionale *unde sunt aplicabile şi astfel calibrate.*

3. Cunoaşterea desăvârşită a procedurilor. Se va dovedi că procedurile de testare ce urmează a fi acreditate sunt cunoscute. Folosirea unei proceduri standardizate este suficient de evidentă, adică urmează în conformitate cu regulile. Pentru procedurile nestandardizate va exista documentaţia completă. Prin investigaţii sistematice ale aplicabilităţii procedurii, aceste proceduri urmează să fie validate sau alte măsuri corespunzătoare urmează să fie realizate.

Organismele de acreditare au elaborat procedee care pot garanta conformitatea cu aceste cerinţe. Deoarece competenţa tehnică a laboratorului este de importanţă predominantă, folosirea testelor de competenţă este bine stabilită în multe sectoare. În Comitetul DAR au fost discutate validarea şi performanţa testelor de competenţă şi cerinţele asupra dispozitivelor de măsură şi calibrarea lor.

Vor fi elaborate criteriile de evaluare pentru competenţa tehnică a laboratorului iar scopul va fi dezvoltarea procedurilor corespunzătoare care să permită acreditatorului flexibilitate şi variabilitate suficientă pe baza unui cadru de lucru suficient de cunoscut pentru a se asigura comparabilitatea testelor în Europa.

În nici o circumstanţă criteriile de evaluare nu ar trebui să devină din ce în ce mai complexe şi birocratice. Accentul ar trebui să fie pus mai degrabă pe procedurile test şi activităţile laboratorului de testare prin monitorizarea regulată a rezultatelor testului.

4.6.1.6. Acreditarea laboratoarelor în Italia

Din 1985 în Europa există o tendinţă spre adoptarea de reglementări şi certificări voluntare pentru a aduce libera circulaţie a mărfurilor în cadrul Pieţei Unice. Rezultatul a fost o serie de iniţiative care au dus progresiv la construirea unui Sistem European îndreptat spre armonizarea testelor şi certificărilor.

Italia are o lungă tradiţie în specificaţiile tehnice reglementate intern prin legi. Singurul certificat adevărat al consecvenţei care există a fost aplicarea acestor legi în testarea sau certificarea produselor.

Administraţia publică verifică acordul cu regulile tehnice obligatorii. Episoade de certificare voluntară au apărut, de asemenea, în acord cu reglementările.

Deci, pentru a alinia instituţiile cu sistemul European, nu au fost necesare modificări radicale.

Italia, în concordanţă cu directivele EEC, a construit o structură voluntară capabilă să asigure competenţa tehnică a laboratoarelor în care se efectuează măsurări testare de şi de calificare precum şi sistemul de calitate al firmelor industriale. Un element important al acestei structuri îl constituie organismele de acreditare şi certificare care, acţionând ca organisme independente cu toate părţile participante, garantează utilizatorului competenţa şi imparţialitatea laboratoarelor de testare când efectuează testele şi uniformitatea calităţii aparatului certificat.

Această structură voluntară care împreună cu Administraţia Publică constituie "Sistemul Italian de Calitate" (fig. 4.11.), include pe lângă organismele de acreditare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NUMELE	TIPUL DE ADMINISTRAȚIE	COMPETENȚA
Ministere şi Organizaţii Tehnice de Stat	Administraţie publică	Emite reglementări tehnice mandatate
UNI	Asociaţii între subiecţi privaţi şi Administraţia Publică	Emite standardizare voluntară
CEI	Asociaţii între subiecţi privaţi şi Administraţia Publică	Emite standardizare voluntară (sectorul electric şi electronic)
SINCERT	Asociaţii între subiecţi privaţi şi Administraţia Publică stabilite de UNI şi CEI	Acreditarea agenţiilor de certificare. Recunoaştere mutuală cu organizaţii similare
SINAL	Asociaţii între subiecţi privaţi şi Administraţia Publică stabilite de UNI şi CEI	Acreditarea laboratoarelor de testare. Recunoaştere mutuală cu organizaţii similare.
SNT	Institutul de metrologie şi centre de calibrare	Păstrarea şi împărţirea probelor naţionale. Calibrarea instrumentelor.
CNMR	Asociaţii între subiecţi privaţi şi Administraţia Publică stabilite de Centre Sviluppo Materiali	Metrologie în chimie şi controlul activităţilor naţionale referitoare la materiale certificate de referinţă
Agenţii de CERTIFICARE	SPA, SRL, Asociaţii, etc.	Certificarea sistemelor calităţii
LABORATOARE DE TESTARE	Universităţi, centre de cercetare, SPA, SRL, etc.	Testarea şi analiza produselor
Organizaţii de CONTROL	Organizaţii Tehnice de Stat	Control de piaţă

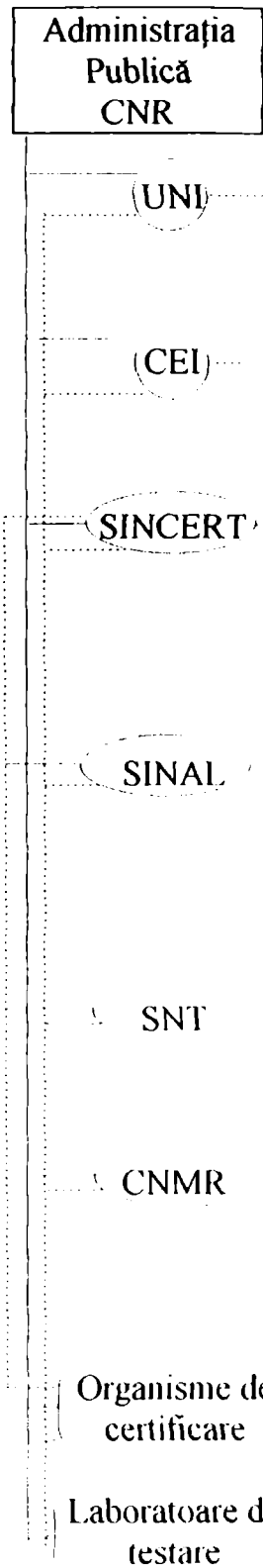


Figura 4.11. - Structura Sistemului Italian al calităţii [106]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SINAL (Sistemul Național pentru Acreditarea Laboratoarelor), SINCERT (Sistemul Național pentru Acreditarea Organizațiilor Certificate) și Agențiile de Certificare, organismele de standardizare UNI (Asociația Națională Italiană pentru Standardizare) și CEI (Comisia Electrotehnică Italiană), agențiile pentru calibrare (SNT, Sistemul Național de Calibrare), și materiale de referință (CNMR-Centrul Național pentru Materiale de Referință).

Scopul UNI și CEI este de a produce reglementările pentru standardizarea voluntară.

SNT, creat pentru acreditarea laboratoarelor de calibrare, se ocupă de metrologia fizică și verifică validitatea probelor de calibrare utilizate în teste când se aplică cerințele de asigurare a calității.

CNMR stabilit în 1991, se ocupă cu metrologia în chimie, difuzează informații despre materialele de referință, controlează producția națională de materiale de referință și verifică, în Italia, validitatea oricărui tip de material de referință pentru teste acreditate și certificate.

SINAL se ocupă de acreditarea laboratoarelor de testare în orice domeniu de aplicație (chimic, mecanic, alimentație, mediu, biologic, etc.). El verifică și controlează periodic conformitatea laboratoarelor de testare cu standardul UNI CEI EN 45001.

SINAL a fost stabilit la 26 aprilie 1988, de către UNI și CEI, sub auspiciile Ministerului pentru Industrie, Comerț și Artă și Meșteșuguri, a ENEA (Autoritatea pentru Tehnologie Nouă referitoare la Energie și Mediu), a Camerelor de Comerț, Industrie, Agricultură, și Artă și Meșteșuguri. Este o asociație non-profit, recunoscută legal prin actul 9/9/91, elaborat de Ministerul Industriei, Comerțului, Artei și Meșteșugurilor. Sediul central al SINAL este la Roma.

Scopul asociației este de a acorda acreditare laboratoarelor de testare italiene și străine verificând și garantând că ele se conformează criteriilor UNI CEI EN 45001 și SINAL.

Promovând recunoașterea mutuală și/sau acorduri reciproce cu organizații analoage din alte țări, SINAL contribuie la reducerea barierelor tehnice în comerțul internațional. În 14 iunie 1993, SINAL a semnat un acord de recunoaștere mutuală cu organismele de acreditare din Australia, Danemarca, Finlanda, Franța, Germania, Hong Kong, Irlanda, Olanda, Noua Zeelandă, Norvegia, Spania, Elveția și Marea Britanie.

Acest acord stabilește echivalența operării organismelor de acreditare susmenționate; pe baza acestui acord fiecare semnatar va:

-recunoaște celelalte organisme de acreditare care sunt semnatare ale acordului echivalente cu el;

-recomandă acceptarea, pe bază egală cu cea a propriilor laboratoare acreditate, a rapoartelor de testare de la laboratoare acreditate de alte organisme de acreditaren care sunt semnatare ale acordului;

-promovează acceptarea rapoartelor testelor laboratoarelor acreditate de alte organisme de acreditare care sunt semnatare ale acordului de către toți utilizatorii din propria țară;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-investighează toate plângerile inițiate de un semnatar al acordului rezultate din rapoartele de testare emise de propriile laboratoare de acreditare.

SINAL acordă, menține sau retrage acreditarea și ia măsurile necesare de supraveghere cu scopul de a garanta competența și imparțialitatea laboratorului.

În particular,

-SINAL apreciază și omite cerințele tehnice și organizatorice ale laboratoarelor de testare pentru ca referințele metrologice, fiabilitatea și repetabilitatea procedurilor adoptate, utilizarea de instrumentație adecvată, competența profesională a personalului să fie garantate și conforme cu UNI CEI EN 45001 și cu criteriile SINAL și/sau cu cele situate în Comunitate fie la nivel național fie internațional;

-pe baza informațiilor și rezultatelor obținute de la vizitele de evaluare, comitetul de directori ai SINAL, după consultarea Comitetului Tehnic Central, deliberează acreditarea. Un certificat de acreditare este emis laboratorului cu numărul de acreditare și o listă a testelor pentru care laboratorul a fost acreditat. Toate informațiile adunate de SINAL referitoare la acreditare rămân confidențiale.

-după ce a obținut acreditarea laboratorul va primi o primă vizită de inspecție după 6 luni, apoi vizite de inspecție la intervale anuale și o vizită completă de evaluare la fiecare 4 ani pentru a reînoi acreditarea. Pe parcursul perioadei în care laboratoarele sunt acreditate ele pot fi solicitate de SINAL să participe la teste de competență.

-SINAL publică în ziarul oficial "U&C" procedurile de acreditare, lista laboratoarelor acreditate, și eventualele retrageri sau suspendări ale laboratoarelor acreditate.

-SINAL cultivă relații cu organisme analoge din alte țări, cu scopul de a realiza acorduri de recunoaștere mutuală,

-participă la activitatea organismelor internaționale și/sau supranaționale ce activează în domeniul acreditării laboratoarelor de testare,

-colaborează cu organisme naționale de standardizare cu scopul de a îmbunătăți și a actualiza standardele tehnice,

-promovează studii, întruniri și inițiative în domeniul competenței sale profesionale specifice, cu asociații și organisme la nivel național și internațional.

Aproximativ o sută de laboratoare au obținut acreditarea SINAL. Câteva laboratoare universitare cer acum acreditarea de către SINAL.

În prezent SINAL studiază proceduri de acord cu unele ministere, cum ar fi Ministerul Sănătății, pentru a evita munca dublă în activitatea de evaluare pentru acreditarea, de exemplu, a metodelor de testare în domeniul competenței lor specifice.

SINCERT este o organizație non-profit care se ocupă cu acreditarea organismelor de certificare a sistemelor calității, produselor, personalului. Ea verifică și controlează periodic conformitatea organismelor de certificare cu standardul UNI CEI EN 45011-12-13.

SINCERT a fost înființat în noiembrie 1991, de către UNI și CEI sub auspiciile Ministerului Industriei, Comerțului și Artei și Meșteșugurilor, a CNR, a ENEA, a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ministerelor Mediului, Comerţului Exterior, Activităţii Publice, Poştei şi Telecomunicaţiilor, Transportului, a Camerei de Comerţ, Industrie, Agricultură, şi Artă şi Meşteşuguri, a unor asociaţii. Sediul Central al SINCERT este în Milano.

Scopul asociaţiei este de a întări, prin acreditare, autoritatea şi fiabilitatea organismelor ce activează în domeniul certificării, atât în Italia cât şi la nivel internaţional.

SINCERT verifică procedurile adoptate de organismele de certificare. Evaluatorii SINCERT, de fapt, iau parte la una din vizitele de inspecţie la o firmă pentru a fi certificată. După ce a obţinut acreditarea, organismul de certificare va primi vizite de inspecţie la anumite intervale, conform deciziei Comitetului de Acreditare a SINCERT.

SINCERT este membru al EAC (Consiliul European de Acreditare, organizaţie ce activează pentru recunoaşterea mutuală a agenţiilor de acreditare).

Organismele de certificare acordă certificate industriei conform standardelor EN ISO 9000.

În Italia, ele sunt organizate într-un mod destul de aparte de schemele adoptate în Europa.

Organismele de Certificare din Europa sunt destinate tuturor sectoarelor tehnologice, în timp ce în Italia fiecare organism de certificare este raportat la un sector industrial particular. Printre aceste organisme, putem cita CERTICHIM, (Certificarea sectorului Chimic), IGQ (Institutul pentru Asigurarea Calităţii în domeniul Chirurgiei), IIP (Institutul Italian pentru Mase Plastice), ICIM (Institutul pentru Certificarea Industrială a Mecanismelor), IMQ (Institutul Italian pentru Calitate), etc.

4.6.1.7. Acreditarea laboratoarelor în Irlanda

Acreditarea în Irlanda a început în 1985 odată cu formarea Consiliului Acreditării Laboratoarelor Irlandeze ca parte a Autorităţii Naţionale Irlandeze de Standarde (NSAI). De când a fost înfiinţat acest consiliu este responsabil cu acreditarea laboratoarelor de testare şi calibrare.

În 1992 a devenit semnatar al acordului multilateral de recunoaştere mutuală a WEEC (Cooperarea Vest-Europeană pentru Calibrare) şi a WELAC (Cooperarea Vest-Europenă în Acreditarea Laboratoarelor)

În 1994 a fost recunoscut, redenumit ca Comitetul Naţional Irlandez de Acreditare şi i s-au acordat şi responsabilităţi pentru acreditarea organismelor de certificare. Acum este o diyizie a Forfas, comitetul politic şi de avizare pentru dezvoltare industrială în Irlanda. Când WEEC şi WELAC s-au reunit în 1994 pentru a forma EAL (Cooperarea Europeană pentru Acreditarea Laboratoarelor) Comitetul Naţional Irlandez de Acreditare a devenit şemnatar al acordurilor multilaterale EAL atât pentru testare cât şi pentru calibrare.

În prezent EAL a semnat acorduri bilaterale de recunoaştere mutuală cu organismele naţionale de acreditare din Hong Kong, Australia, Noua Zeelandă şi Africa de Sud.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

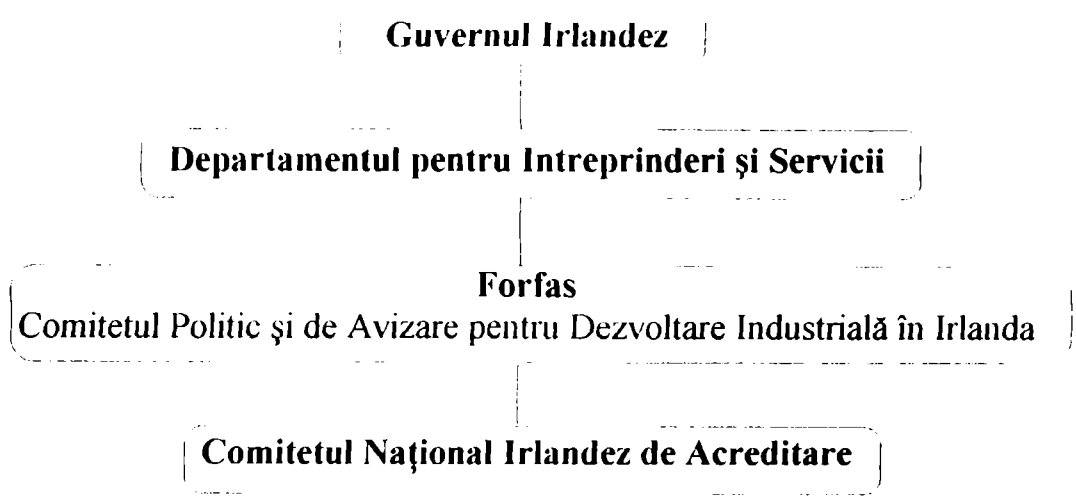


Figura 4.12. Structura Sistemului de Acreditare Irlandez [106].

Comitetul Naţional Irlandez de Acreditare este responsabil de următoarele activităţi:

-Scheme naţionale de acreditare pentru laboratoarele de testare şi calibrare în acord cu standardele Europene armonizate EN 45001, EN 45002 şi EN 45003.

-Autoritatea Naţională de Monitorizare pentru GLP în Irlanda în acord cu Instrumentul Statutar no. 4/1992; Reglementările Comunităţii Europene (GLP), 1991.

-Scheme Naţionale de Acreditare pentru organismele de certificare în acord cu standardele Europene armonizate EN 45011, EN 45012 şi EN 45013.

-Acreditarea Evaluatorilor de Mediu prin EC Eco-Management şi a Schemelor Audit.

-"Organism Competent" (Organism de Înregistrare) pentru EC Eco-Management şi Scheme Audit.

-Reprezentarea naţională în Comisia EU, Comitetul Reglementator EMAS.

-Reprezentarea naţională în Comitetul QECD GLP.

-Reprezentarea naţională în EAL, Cooperarea Europenaă pentru Acreditarea Laboratoarelor.

-Reprezentarea naţională în EAC, Organismele de Acreditare şi Certificare Europeană.

Statistică:

Numărul total al laboratoarelor acreditate	51
Din care	
Laboratoare de calibrare	10
Laboratoare chimice	20
Laboratoare de testare ne-distructivă	3
Laboratoare microbiologice	9
Laboratoare de testare mecanică	4
Laboratoare de testare a personalului	1
Laboratoare electrice	3
Laboratoare medicale	1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.6.1.8. Acreditarea laboratoarelor în Marea Britanie

Pe parcursul anilor '70 presiunea pentru acreditarea laboratoarelor de testare a crescut. Acesta a fost răspunsul la cerințele legiuitorilor, reglementatorilor și a utilizatorilor laboratoarelor pentru o a treia parte independentă dar competentă care să poată judeca laboratoarele în raport cu un set de criterii stabilite, acceptate de ei ca beneficiari ai testelor și pe a căror judecată să se poată baza. În 1981 a fost înființată Schema Națională de Acreditare a Laboratoarelor de Testare (NATLAS) la Laboratorul Național de Fizică.

Cam în același timp conștiința națională pentru principiile asigurării calității a prins momentul și au existat semne pentru o dezvoltare marcantă în furnizarea de certificate ale sistemelor de calitate în intreprinderile producătoare și a certificării produselor conform BS5750 (ISO 9000). Hârtiile Albe ale Guvernului Britanic "Standarde, Calitate și Competitivitate Internațională" din 1982 au evidențiat procedeele guvernului pentru calitate și au propus înființarea Consiliului Național de Acreditare pentru Organisme Certificate (NACCB). El a pus baza testării în laboratoarele acreditate NATLAS ca fundament în procedeele considerate în certificarea produselor.

Cei doi membrii ai sistemului de acreditare din Marea Britanie, Serviciul Britanic de Calibrare și NATLAS au fost reunite în 1985 pentru a deveni Serviciul Național de Acreditare a Măsurărilor (NAMAS). Obiectivele stabilite pentru serviciul care încă îi mai aparține sunt:

-stabilirea largii recunoașteri a competenței laboratoarelor acreditate;

-îmbunătățirea autorității și standardului testării;

-eliminarea multiplelor evaluări ale laboratoarelor de calibrare și testare;

-dezvoltarea acordurilor de recunoaștere mutuală;

-furnizarea de publicitate pentru laboratoarele acreditate și un serviciu al utilizatorilor săi pe parcursul publicării directivelor NAMAS pentru Laboratoarele Acreditate.

La 1 august 1995 s-a format Serviciul de Acreditare al Marii Britanii prin reunirea activităților NAMAS și a Consiliului Național pentru Acreditarea Organismelor de Certificare (NACCB, un prim Consiliu al Institutului Britanic de Standarde). El furnizează un serviciu național unificat de acreditare pentru organismele care efectuează certificarea produselor, personalului sau a sistemelor, incluzând managementul de mediu și sisteme audit precum și laboratoare ce realizează teste și calibrări.

Organismul operează ca o "Companie cu Răspundere Limitată" de distribuție non-profit a cărui membrii reprezintă întregul spectru al intereselor naționale în acreditare.

În recunoașterea rolului UKAS ca autoritate de acreditare a Marii Britanii pentru organismele de certificare și a laboratoarelor de testare și calibrare, guvernul Marii Britanii a acordat UKAS permisiunea de a continua să utilizeze însemnele de acreditare speciale existente și logica NAMAS.

Acreditarea este acordată de UKAS unui organismor de certificare și laboratoarelor de testare/calibrare independente de o a treia parte ca o recunoaștere că ele îndeplinesc criteriile stabilite internațional acoperind integritatea, competența

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tehnică şi validitatea metodelor. Acestea sunt stabilite într-un Memorandum de Înţelegere între Secretariatul de Stat pentru Comerţ şi Industrie şi UKAS şi înregistrează angajamentul lor comun de a menţine şi dezvolta un serviciu naţional de acreditare puternic şi unificat în Marea Britanie ca o modalitate de promovare a calităţii şi îmbunătăţirii competitivităţii industriei din Marea Britanie.

Acreditarea NAMAS prezentă rămâne valabilă şi poate continua utilizarea logicii NAMAS (Acreditarea Naţională a Măsurărilor şi Sampling-ului). Noi vizite de inspectare şi control al acreditării vor fi făcute de UKAS, care va acorda acreditarea. UKAS va continua să joace un rol major în EAL (Cooperarea Europeană pentru Laboratoare Acreditate) şi în alte organizaţii europene şi mondiale.

UKAS operează în linie cu standardele internaţionale stabilite pentru organismele de acreditare a laboratoarelor (EN 45003/Ghid ISO 58) şi conduce evaluări în acord cu EN 45002. În prezent, acreditarea laboratoarelor construită de UKAS are un personal de 64 de membrii din care 43 sunt funcţionari tehnici. Oricum, personalul tehnic principal şi specializat pentru evaluare este luat din 300 de experţi naţionali din diferite domenii toţi efectuând perfecţionare formală în evaluarea sistemelor de calitate şi în evaluarea standardului de acreditare.

UKAS evaluează laboratoarele în raport cu Standardul de Acreditare NAMAS M10 "Criterii generale de competenţă pentru laboratoarele de calibrare şi testare" care conţine criterii echivalente cu cele din documentele internaţionale EN 45001 şi Ghidul ISO 25. Standardul necesită interpretarea întrucât este aplicat la un număr tot mai mare de domenii diverse iar ghiduri specifice de sector au fost produse în consultanţă cu laboratoarele şi cu comunitatea utilizatoare.

UKAS îşi regăseşte complet costurile programului său de acreditare prin taxe atribuite laboratoarelor. Taxele sunt bazate pe cantitatea de efort de evaluare necesar pentru a lua un laborator de la cerere la acreditare şi apoi pentru a efectua inspecţii anuale şi reevaluări periodice. Taxele sunt independente de cifra de afaceri totală a intreprinderii sau de situarea geografică în Marea Britanie.

La începutul lui septembrie 1995, partea de acreditare a laboratoarelor a UKAS avea curent 1818 acreditări constând din 1281 acreditări de testare şi 537 de calibrare. Se primesc noi cereri cu o frecvenţă de 200 pe an şi domeniile majore în creştere rămân analiza chimică, microbiologia şi activităţile laterale de construcţii.

Deşi guvernul Marii Britanii şi-a afirmat sprijinul pentru utilizarea testării acreditate şi a spus că va da un exemplu utilizând acreditarea, Marea Britanie, asemenea altor ţări, nu are o legislaţie care să impună testarea ca suport al reglementărilor ce trebuiesc respectate în laboratoare acreditate. UKAS intenţionează să realizeze acest lucru prin persuasiune. Această linie n-a fost niciodată de succes. Departamentul de Transport cere ca toate materialele utilizate în construcţia străzilor să fie testate în laboratoare acreditate şi impune ca toate activităţile de investigare a tuturor situaţiilor să fie acreditate. Inspectoratul pentru Apă Potabilă al Departamentului Mediului acceptă acroditarea UKAS a laboratoarelor analitice pentru apa potabilă ca parte a propriei evaluări a furnizorului de apă potabilă. Executivul Sănătăţii şi Siguranţei şi-a întărit semnificativ indicaţiile referitoare la utilizarea laboratoarelor UKAS în codurile practicii asociate cu Reglementări Azbest şi Inspectoratul Poluării care stipulează utilizarea laboratoarelor acreditate UKAS pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

activitățile de monitorizare a emisiilor. Implementarea în Marea Britanie a Directivelor EC utilizează, de asemenea, considerabil infrastructura laboratoarelor acreditate, în particular în legătură cu instrumentele de testare, echipamentul de protecție a personalului, containere pentru alimente.

Un număr de organizații ce oferă testare și calibrare furnizează, de asemenea, și alte produse și servicii cum ar fi cercetare și dezvoltare sau consultanță. Ghidul ISO 25 întruneşte cerințele seriei de standarde ISO 9000 când activează ca furnizor de rezultate ale testării și calibrării. Oricum, adesea este necesară certificarea sistemelor de calitate în raport cu celelalte domenii ale activităților de laborator. Nu există nici un motiv ca acest lucru să nu poată fi realizat și nu este necesar nici un efort dublu sau vre-o evaluare UKAS sau a organismului de certificare ales. UKAS dobândeşte deja experiență cu cel puțin un organism de certificare de unificare a evaluării NAMAS/ISO 9000 a laboratoarelor și caută să îmbunătățească procedeul în interesul beneficiarilor.

Unitatea de Monitorizare GLP UK este administrată de Departamentul Sănătății și este responsabilă de a se ocupa de toate întrebările referitoare la GLP din partea Marii Britanii, a autorităților reglementatoare străine și a unităților de monitorizare GLP din alte țări.

Unitatea de Monitorizare a GLP a fost stabilită pentru a efectua inspecții și studii de audit pentru substanțele chimice unde rezultatele studiilor trebuiesc trimise autorităților reglementatoare. Aceste inspecții sunt efectuate pentru a stabili dacă laboratoarele au implementat satisfăcător principiile agreate internațional ale Bunei Practici de Laborator. Ca rezultat al discuțiilor între NAMAS și Unitatea de Monitorizare a GLP, a fost recunoscut că există similarități în cerințele pe care trebuie să le îndeplinească un laborator înainte de a fi inclus în schema lor. Un acord între cele două scheme a fost formalizat pentru a acoperi testarea fizică și chimică a produselor pentru transmiterea de date autorităților reglementatoare. UKAS și Unitatea de Monitorizare a GLP cooperează acum în evaluări pentru a maximaliza eficiența și a minimaliza costurile laboratoraleor care doresc să mențină atât conformitatea GLP cât și statutul de acreditare UKAS.

Principalele diferențe dintre cerințele UKAS și Unitatea de Monitorizare a GLP rezultă din diferența în accentul pus pe diferite aspecte ale organizării laboratorului și au fost explicate în foaia informativă ce se ocupă de acordul dintre cele două organizații.

UKAS și procedeul său de acreditare este în continuă dezvoltare pentru a îndeplini necesitățile schimbătoare ale laboratoarelor sale și ale beneficiarilor lor. În afară de dezvoltarea documentației de îndrumare, pentru a se familiariza cu noi domenii de acreditare. UKAS, împreună cu parteneri europeni, își consideră apropierea de scopuri și programe, incertitudini de măsurare, interfața sa cu organismele de certificare, criteriile de acreditare și a testelor de competență. Progres semnificativ s-a făcut recent în Marea Britanie într-o apropiere generică de definiția scopului acreditării în domeniul chimiei analitice.

Întrucât UKAS crește ca mărime o atenție particulară trebuie acordată ca toți evaluatorii tehnici să aplice standardul de acreditare în mod consecvent. UKAS s-a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dotat cu o serie de seminarii de actualizare a evaluatorilor pentru a asigura aplicarea uniformă şi conştientizarea completă a recentelor dezvoltări.

Pe 29 Octombrie 1993, Consiliul Europei a adoptat o Directivă despre Măsurile *Adiţionale referitoare* la *Controlul Oficial* al Alimentelor (93/99/EEC). Scopul Directivei este de a asigura că rezultatele strânse pentru alimente obţinute de organisme de inspecţie din diferitele state membre sunt produse de organisme competente. Pentru a proteja interesul faţă de sănătatea umană şi de securitatea legală şi de a *inspira* încredere beneficiarilor, au fost specificate cerinţe mandatate că laboratoarele utilizate pentru a produce rezultatele sunt desemnate şi lucrează pentru a recunoaşte standarde de competenţă.

În plus faţă de a fi autorizat de a efectua analiză formală şi examinări în scopul de a îndeplini Actul UK de Siguranţă a Hranei 1990, laboratoarele desemnate trebuie să se supună criteriilor generale pentru operarea laboratoarelor de testare după cum este fundamentat în Standardul European EN 45001. Organismele responsabile de evaluarea laboratoarelor sunt de acord cu criteriile Standardelor Europene EN 45002 şi EN 45003. În Marea Britanie Executivul UKAS întruneşte criteriile EN 45002 şi EN 45003 iar laboratoarele acreditate de UKAS îndeplinesc cerinţele EN 45001.

Directiva îndică, de asemenea, că laboratoarele alimentare trebuie să participe la scheme prescrise de competenţă analitică. O astfel de schemă este Schema de Evaluare a Performanţei Analizei Alimentelor (FAPAS) organizată de Ministerul Agriculturii, Pescuitului şi Alimentaţie în domeniul analizei chimice a alimentelor.

Pentru scopul Directivei, statele membre vor prezenta în scurt timp Comisia cu detalii despre laboratoarele desemnate. În Marea Britanie aceasta va include laboratoare acreditate NAMAS din Analistul Public şi Serviciul Laboratoarelor pentru Sănătate Publică.

4.6.1.9. Acreditatrea laboratoarelor în Norvegia

Acreditarea Norvegiană (NA) este o parte a infrastructurii Norvegiene în domeniul general al măsurărilor, Serviciul Naţional de Măsurare (NMS). NMS a fost stabilit de "Legea pentru greutăţi şi măsuri" din Norvegia din 1875 şi operează sub egida Ministerului Industriei şi Energiei.

NMS i s-a dat responsabilitatea pentru acreditarea laboratoarelor de calibrare în 1987 care din motive istorice a fost indicată de Serviciul Norvegian de Calibare (Norsk Kalibrerinstjeneste).

În 1990, Acreditarea Norvegiană a fost realizată ca una din cele trei secţiuni tehnice ale NMS în acord cu Propoziţia no. 106, 89/90 a Parlamentului Norvegian despre acreditarea în Norvegia. Pe baza aceleaşi Propoziţii, Decretul Regal din iunie 1991 a plasat NA responsabilitatea acreditării organismelor de certificare şi inspectare în plus faţă de laboratoarele de testare şi calibrare şi în octombrie 1993 şi acordul-GLP. Acreditarea testelor de mediu conform reglementărilor EMAS a fost adăugată în 1994.

Celelalte două secţiuni tehnice fiind: Metrologia Legală şi Laboratorul Naţional de Standarde.

Acreditarea Norvegiană este condusă de un Director de secţiune care raportează Directorului General al NMS.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ministerul Energiei şi Industriei a numit un Comitet Tehnic de Avizare (Fagstyre) a cărui sarcină este de a asigura că acreditarea şi serviciile acordului-GLP sunt stabilite şi dezvoltate în concordanţă cu principiile recunoscute internaţional şi cerinţele naţionale.

Schema organizatorică a Acreditării Norvegiene este prezentată în fig. 4.13.

Pentru acreditarea laboratoarelor de testare şi calibrare, NA are propriul personal şi angajaţi tehnici care sunt responsabili de conducerea vizitelor de evaluare şi control a laboratoarelor în acord cu procedurile aprobate de EAL (Cooperarea Europeană pentru Acreditarea Laboratoarelor)

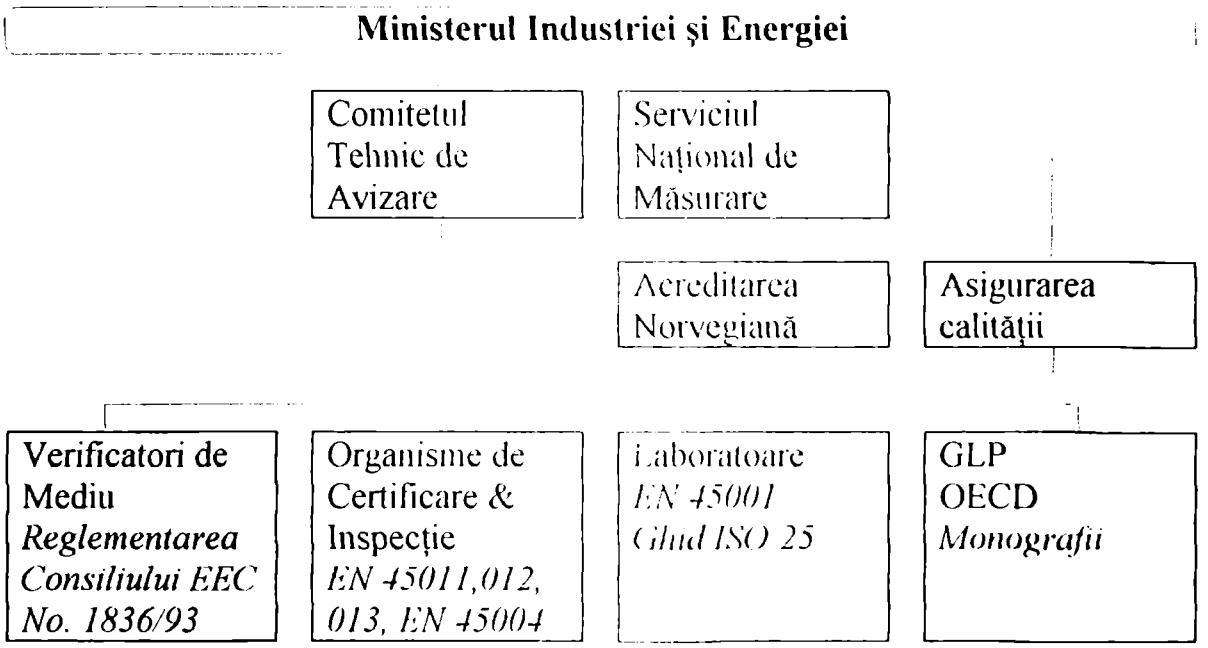


Figura 4.13. -Structura Sistemului de Acreditare Norvegian [106].

Principalele sarcini ale NA sunt următoarele:

-de a oferi servicii de acreditare laboratoarelor Norvegiene conform standardelor internaţionale bazate pe EN 45001 şi Ghidul ISO 25.

-de a oferi sisteme de monitorizare a GLP pentru testarea substanţelor chimice, incluzând medicamente, pesticide, chimicale industriale etc. în acord cu principiile GLP ale OECD.

-de a oferi servicii de acreditare intreprinderilor certificatoare conform EN 45011, EN 45012, EN 45013 şi EN 45004.

-de a efectua acreditarea testelor de mediu în acord cu Reglementările Consiliului (EEC) No. 1836/93 din 29 iunie 1993.

-de a oferi informaţii despre acreditare şi intreprinderile acreditate.

-de a asigura că certificatele emise de laboratoarele Norvegiene acreditate de NA au acceptare internaţională.

-de a proteja interesele norvegiene în cooperări internaţionale de acreditare.

NA este semnatară a acordurilor multilaterale stabilite de EAL (Cooperarea Europeană pentru Acreditarea Laboratoarelor) pentru laboratoare de testare şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

calibrare şi EAC (Cooperarea Europeană pentru Acreditare) pentru acreditarea organismelor de certificare.

După o înregistrare formală şi acceptare a unei cereri, oficiantul tehnic conduce o vizită de pre-evaluare la laborator, fie singur fie cu evaluatorul tehnic. În această etapă, este evaluat sistemul de calitate al laboratorului în raport cu standardul. Este produs un raport care reliefează domeniile ce trebuiesc îmbunătăţite înainte de a putea fi făcută evaluarea principală. I se cere laboratorului să efectueze un audit intern al sistemului calităţii înainte de efectuarea evaluării principale. Pe parcursul evaluării principale, observaţiile obiective sunt înregistrate ca neconcordanţe. Fiecare neconcordanţă este atribuită categoriei 1, 2 sau 3 în funcţie de severitatea neconcordanţei. Neconcordanţe serioase care constituie o ameninţare a sistemului calităţii sunt încadrate în categoria 1 în timp ce o neconcordanţă minoră este atribuită categoriei 3. Mai multe neconcordanţe din cadrul uneia şi aceleaşi arii aparţin categoriei 2. În sesiunea de concluzii a evaluării principale, evaluatorul principal prezintă un rezumat al raportului şi recomandările sale legate de acreditare. Fiecare evaluator tehnic scrie un raport care conţine propriile observaţii de pe parcursul evaluării. Evaluatorul principal scrie un raport cu propriile sale observaţii suplimentar faţă de cele ale evaluatorilor tehnici. Acest raport este pus la dispoziţia laboratorului pentru comentariile legate de informaţia efectivă. Oficiul tehnic produce un raport de acreditare şi îşi prezintă recomandările pentru acreditare Directorului Secţiunii NA. Directorul General al NMS emite un certificat de acreditare după recomandarea Directorului de Secţiune.

Evaluarea principală a solicitantului este condusă de o echipă de evaluare constând dintr-un evaluator principal şi cel puţin un evaluator tehnic. Pentru laboratoare solicitante de acreditare multi-scop în diferite domenii tehnice, în echipa de evaluare pot fi incluşi mai mult de un evaluator tehnic. Evaluatorii sunt, de obicei, consultanţi externi pregătiţi de NA pentru a efectua evaluarea tehnică. Numirea personalului extern de evaluare se face printr-un contract scris după acceptarea formală a echipei de evaluare de către solicitant. Evaluatorul este contractat, de obicei, pentru un scop specific.

NA are aproximativ 80 de evaluatori tehnici externi norvegieni care acoperă diferite domenii tehnice şi care au contracte mai mult sau mai puţin regulate.

Cerinţe pentru evaluatori:

Evaluatorul principal: Un evaluator principal, persoană internă sau externă, este numit să evalueze o organizaţie în acord cu cerinţele ce stau la baza EN 45002. Cerinţa NA este ca un evaluator principal să fi participat la un curs de pregătire a evaluatorilor şi la cel puţin patru evaluări, la două ca observator şi la două ca evaluator principal sub supervizarea unui evaluator principal calificat.

Evaluatorul tehnic: Un evaluator tehnic, persoană internă sau externă, este numit să efectueze evaluarea tehnică a unei organizaţii în acord cu cerinţele EN 45002. Cerinţa NA este ca un evaluator tehnic să fi participat la un curs de pregătire a evaluatorilor şi, dacă este posibil, să fi participat la cel puţin o evaluare ca observator înainte de a fi utilizat ca evaluator.

Politica NA este de a face contracte cu evaluatori externi care trăiesc în Norvegia şi se descurcă în norvegiană. În unele cazuri, oricum, experţi tehnici străini

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pot fi angajaţi preferabil printr-o colaborare cu alte organisme de acreditare care sunt semnatare a relevantei MLA cum ar fi DANAK în Danemarca, SWEDAC în Suedia şi NAMAS în Marea Britanie.

Acreditarea laboratoarelor în Norvegia este în majoritatea cazurilor voluntară (aria nereglementată). Oricum, în unele domenii, legea adecvată constrângând autorităţile ca Directoratul Norvegian pentru Petrol (Oljedirektorate) şi Autoritatea Norvegiană de Control al Poluării (SFT) impunea ca laboratoarele să fie acreditate în acord cu EN 45001.

În aria reglementată, acreditarea este, în majoritatea cazurilor, cerută pentru o instituţie care este desemnată în legătură cu directivele EU.

Comitetele sectoriale au fost create pentru a ajuta în stabilirea unor noi domenii ca GLP, verificatori de mediu, acreditarea organismelor desemnate, şi în arii importante ale unor domenii stabilite cum ar fi testarea nedistructivă, materialele de referinţă certificate, computere, etc. În plus, Comitetul Tehnic de Avizare va prelua întrebări şi probleme tehnice mai ample.

Serviciul de Acreditare este o organizare relativ nouă în Norvegia. Oricum, a existat o creştere rapidă a interesului şi cerinţei pentru acreditarea laboratoarelor de testare şi acreditare. Până în prezent NA a acreditat 33 de laboratoare de testare şi 12 de calibrare acoperind o vastă varietate de diferite domenii şi aproximativ 50 de cereri sunt procesate. Numărul laboratoarelor care cer acreditarea în Norvegia este estimat a fi 200-300.

4.6.1.10. Acreditarea laboratoarelor în Olanda

Consiliul de Acreditare a laboratoarelor din Olanda a fost fondat în anul 1986 şi a funcţionat din acest moment sub denumirea de STERLAB. În 1990 activitatea fundaţiei s-a extins prin acreditarea organismelor de inspecţie, departamentul funcţionând sub denumirea STERIN. De la 01 ianuarie 1993, STERIN şi SERLAB s-au unit cu Serviiciul Olandez de Calibrare (NKO). Numele fundaţiei este acum "Consiliul de Acreditare Olandez pentru Laboratoare de Calibrare, Laboratoare de Testare şi Organisme de Inspecţie", numit în continuare "Consiliul de Acreditare".

Scopurile Consiliului de Acreditare sunt [106]:

-să funcţioneze în Olanda ca un organism naţional de acreditare şi ca administrator al sistemului de acreditare a laboratoarelor şi a organismelor de inspecţie;

-să îmbunătăţească calitatea laboratoarelor de calibrare, laboratoarelor de testare şi a organismelor de inspecţie;

-să promoveze pe plan naţional şi internaţional cunoaşterea şi acceptarea generală a sistemului de acreditare administrat de el însăşi;

-să îmbunătăţească calitatea metrologiei în Olanda;

-să urmărească ţintele fixate de guvern în acord cu supervizarea guvernamentală pentru calibrarea laboratoarelor;

-să garanteze trasabilitatea în acord cu Institutul Olandez de Măsuri.

Organismele guvernamentale care conduc Consiliul de Acreditare sunt Consiliul Executiv şi Consiliul de Supervizare. Consiliul Executiv este însărcinat cu controlul Comitetului de Acreditare si este unicul organism împuternicit să acorde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acreditările. Comitetul de Supervizare numeşte Comitetul Executiv şi ia decizii privind criteriile de acreditare, semnarea înţelegerilor internaţionale de colaborare, numirea comitetelor de experţi, precum şi aprobarea bugetului anual al Consiliului de Acreditare. În acelaşi timp, Consiliul de Acreditare trebuie să promoveze acceptarea internaţională a sistemului olandez de acreditare şi a acreditărilor acordate în baza standardelor şi criteriilor general acceptate. Criteriile pe care laboratoarele trebuie să le satisfacă pentru a primi un certificat de acreditare de la Consiliul de Acreditare sunt formulate în standardele seriei EN 45001 şi Ghidul ISO/IEC 25. Interpretarea acestor standarde este dată de următoarele documente:

-SCOO, Criteriile comune NKO/STERIN/STERLAB
-SCO1, Criterii suplimentare pentru laboratoarele de testare;
-SCO3 Criterii suplimentare pentru cercetare şi dezvoltare;
-SCO5, Criterii suplimentare pentru laboratoarele de calibrare;
-SCO9, Criterii suplimentare pentru patologia diagnosticului veterinar.

Criteriile pentru laboratoare acoperă criteriile relevante din standardele ISO 9001 şi ISO 9002. Prin urmare, este de o mare importanţă ca instituţiile care solicită acreditarea să furnizeze Consiliului de Acreditare informaţii clare despre domeniile pentru care doresc acreditarea.

Acreditările sunt emise pentru sistemul calităţii şi pentru tranzacţiile definite în mod specific de Consiliul de Acreditare, în concordanţă cu regulile europene şi internaţionale. Pentru obţinerea acreditării a fost stabilit un număr de reguli pentru procedurile de acreditare şi evaluare. Consiliul de Acreditare a creat posibilitatea de a întocmi programe de acreditare care acoperă criteriile specifice pe care laboratoarele trebuie să le respecte pentru a putea fi acreditate. Un program de acreditare în cea mai simplă formă a sa conţine un set de facilităţi care constituie o parte minimă a acreditării; de asemenea, mai poate include cereri specifice formulate, spre exemplu, de guvern dacă laboratorul doreşte să îndeplinească sarcini pentru guvern.

La 1 mai 1995 în Olanda erau acreditate 120 de laboratoare de testare şi 68 de laboratoare de calibrare.

NKO/STERIN/STERLAB este membru al Organizaţiei Europene pentru Acreditarea Laboratoarelor (EAL). EAL a fost fondat la 31 mai 1994, prin unirea WECC şi WELAC. NKO/STERIN/STERLAB deţine şi secretariatul organizaţiei. În cadrul EAL există două acorduri multilaterale, unul pentru testare şi celălalt pentru calibrare. Acordul multilateral pentru laboratoarele de calibrare a fost semnat de 11 ţări; Danemarca, Finlanda, Franţa, Germania, Irlanda, Italia, Olanda, Norvegia, Suedia, Elveţia, Marea Britanie. Acordul multilateral pentru testare a fost semnat de cele 11 ţări enumerate mai sus plus Spania.

4.6.1.11. Acreditarea laboratoarelor în Polonia

Centrul Polonez pentru Testare şi Certificare (PCBC) a luat fiinţă ca urmare a deciziei parlamentului polonez, cu privire la testare şi certificare, la 1 ianuarie 1994 [106]. PCBC a continuat activitatea fostului Birou Central pentru Calitatea Produselor (CBJW), care în 1990 a început implementarea sistemului internaţional al calităţii, în conformitate cu seriile de standarde ISO şi EN. Aceste standarde au fost recent implementate ca Standarde Poloneze (PN-Polska Norma). Prin urmare CBJW a fost

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

primul organism guvernamental polonez de acreditare. De fapt, sistemul polonez *pentru calificarea calităţii produselor* a fost înfiinţat în 1959.

Principalele domenii de activitate ale PCBC sunt următoarele:

1. acreditarea organismelor de certificare a laboratoarelor conform cerinţelor standardelor PN-EN 45000;
2. certificarea sistemelor de asigurare a calităţii conform standardelor ISO 9000, identice cu standardele PN-EN 45000;
3. certificarea auditorilor;
4. certificarea calităţii produselor (incluzând produse chimice, fertilizanţi, produse alimentare, cauciucuri şi plastice, etc.) ca urmare a coordonării şi supervizării activităţii organismelor de acreditare;
5. pregătirea specialiştilor în conceptul calităţii, acreditarea laboratoarelor de testare, a organismelor de atestare şi a sistemelor de asigurare a calităţii.

În PCBC există trei divizii principale:

1. Biroul pentru acreditări, unde sunt prezente următoarele secţiuni:
   -acreditarea laboratoarelor de testare;
   -acreditarea laboratoarelor de certificare;
   -pregătirea şi certificarea auditorilor;
   -sistemele calităţii.
2. Biroul pentru certificare, unde sunt prezente următoarele secţiuni:
   -pentru industria chimică şi alimentară;
   -pentru materiale de construcţie şi produse petroliere;
   -pentru îngrăşăminte chimice.
3. Biroul pentru testare, care include laboratoarele chimice de testare din PCBC şi anume: laboratoarele chimice din Varşovia; laboratoarele pentru materiale de construcţie şi produse petroliere din Gdansk şi cele pentru îngrăşăminte chimice din Pila.

Prin urmare PCBC este organismul de acreditare şi certificare pentru laboratoarele de chimie analitică din Polonia.

PCBC cooperează cu unele organizaţii internaţionale asemenea IEC, ISO TC 176 "Managementul calităţii şi asigurarea calităţii", ISO/CASCO, CEN/CENELEC, EOQ, EOTC şi EUROLAB.

Două organizaţii poloneze ale instituţiilor sunt asociate cu PCBC: (1) POLLAB, organizaţia laboratoarelor poloneze de testare şi (2) "Polske Forum ISO 9000", organizaţia manufacturierilor. Aceste organizaţii au secţii chimice active.

În plus, din 1992 secţiunea poloneză EURACHEM-POLAND este de asemenea activă ca organizaţie non-guvernamentală a laboratoarelor chimice interesate în implementarea sistemelor de asigurare a calităţii, acreditare şi certificare şi testare a materialelor şi produselor chimice. EURACHEM-PL este legată de Institutul de Cercetare pentru Chimie Industrială din Varşovia. În prezent, cea mai importantă sarcină a EURACHEM-PL este de a răspândi informaţii despre:

-sistemul asigurării calităţii;

-documentele internaţionale referitoare la acreditarea şi certificarea laboratoarelor chimice;

-eficienţa schemelor europene de testare;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-probleme ale măsurărilor chimice, inclusiv incertitudinea măsurărilor chimice; cât şi informaţii despre întruniri, conferinţe, workshop-uri sponsorizate de EURACHEM. Astfel se menţin legături strânse între laboratoarele chimice poloneze şi organizaţiile internaţionale ale sistemului calităţii.

4.6.1.12. Acreditarea laboratoarelor în Rusia

Analizele chimice sunt proceduri de măsurare specifice care au un număr de trăsături diferite de cele ale altor tipuri de măsurări. În primul rând, analizele chimice includ identificarea componenţilor, prin urmare, analiza calitativă de-a lungul unei analize cantitative. În al doilea rând, etapa finală a analizei este precedată de sampling şi de proceduri de preparare a probei. În al treilea rând, analiza însăşi este, de obicei, însoţită de transformarea chimică a probei pentru a obţine o formă analitică optimă. Ca o regulă, incertitudini ale etapelor "fără măsurări" ale analizei pot să depăşească semnificativ incertitudinea finală a determinării. În final, o terminologie specială pentru analiza chimică a fost dezvoltată precum şi o literatură profesională specială, sisteme speciale de perfecţionare, etc.

Toate acestea au impus dezvoltarea unui sistem avansat de acreditare pentru laboratoarele analitice care se va deosebi de celelalte sisteme de acreditare pentru laboratoarele de testare şi va lua în considerare trăsăturile procedurilor analitice menţionate anterior.

În 1980 în fosta URSS a fost introdusă atestarea obligatorie a laboratoarelor. Mai mult de 1000 de laboratoare au fost testate în 5-6 ani. Când URRS a încetat să mai existe, atestarea a fost înlocuită cu acreditarea laboratoarelor (centrelor) analitice.

Acest sistem de acreditare a fost dezvoltat în Rusia de către Institutul Ural de Cercetare pentru Metrologie în colaborare cu Asociaţia Centrelor Analitice numită "Analytica". Asociaţia include peste 100 de laboratoare ale fostei URSS, în principal din Rusia. Sistemul a fost aprobat de Comitetul de Stat pentru Standarde al Rusiei. Sistemul se bazează pe documentele internaţionale (ISO) şi pe normele europene ale seriei EN 45000.

Noul sistem a început să opereze în octombrie 1992. La 1 ianuarie 1995, erau acreditate 145 de laboratoare, dintre care laboratoare efectuând analiză chimică în domeniile:

metalurgie	18
agro-chimie	60
petro-chimie	6
controlul mediului	28
medicină	8

Accesul la Sistemul de Acreditare este liber oricărui laborator analitic.

Un test experimental detaliat pentru competenţa unui laborator este principala trăsătură a sistemului Rusesc de Acreditare. Un procedeu special de testare este dezvoltat pentru fiecare laborator. Analişti profesionişti, experimentaţi în domeniul anunţat de un laborator, formează cel puţin jumătate din Comisia de Acreditare a Laboratoarelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Criterii de acreditare

1. Disponibilitatea unor condiţii ce garantează competenţa tehnică a laboratorului analitic în domeniul acreditat:

-disponibilitatea fie a echipamentului necesar fie accesul liber la un astfel de echipament;

-disponibilitatea materialelor de referinţă, a reactivilor chimici şi a materialelor;

-disponibilitatea încăperilor de laborator adecvate;

-disponibilitatea unei documentaţii aprobate adecvat (proceduri, standarde, instrucţiuni, etc.) necesare pentru analiza chimică cantitativă;

-disponibilitatea unui personal calificat;

-disponibilitatea sistemului de asigurare a calităţii pentru analiza chimică cantitativă bazat pe principii, norme, reglementări şi proceduri ale sistemului de stat pentru măsurări şi documentate ca un "Manual al Calităţii".

2. Rezultate pozitive ale unui test experimental pentru calitatea analizei.

Independenţa (de potenţialii beneficiarii) unui laborator poate fi recunoscută în acelaşi timp drept competenţă tehnică.

Condiţii necesare recunoaşterii independenţei sunt:

-Starea de indiciu a laboratorului

-Lipsa vre-unui interes comercial al laboratorului pentru rezultatele analizei.

-Imposibilitatea exercitării presiunii asupra personalului laboratorului pe parcursul analizei chimice cantitative.

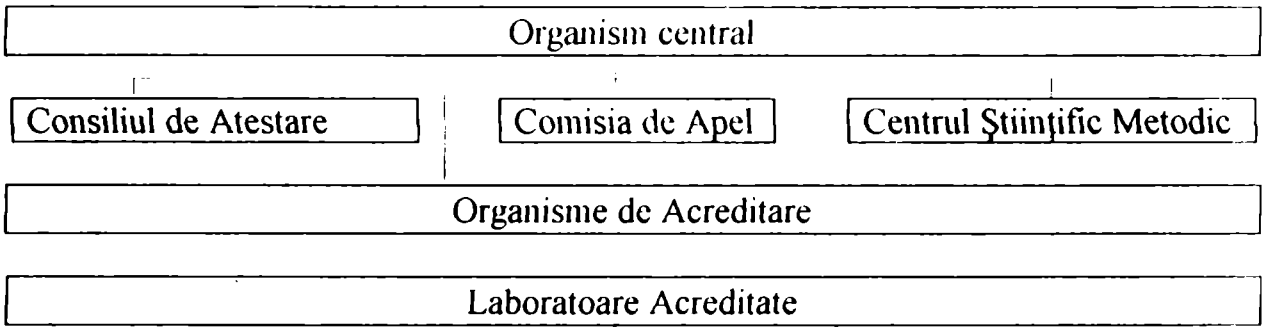


Figura 4.14. - Structura Sistemului de Acreditare Rusesc [106].

Organismul central este centrul organizator şi coordonator al Sistemului. Responsabilităţile sale includ:

-Managementul operării Consiliului de Atestare şi a Comisiei de Apel;

-Responsabilitatea menţinerii Registrului de Sistem;

-Cooperarea cu organismele de management ale statului în acreditarea laboratoarelor;

-Cooperarea cu alte Sisteme ale Acreditării Laboratoarelor.

Consiliul de Atestare asigură faptul că calificarea experţilor şi a auditorilor să fie judecată imparţial şi conduce numirile lor oficiale.

Comisia de Apel cercetează apelurile depuse împotriva deciziei Organismelor de Acreditare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Organismele de Acreditare asigură implementarea întregii proceduri şi ia responsabilitatea pentru corectitudinea judecării în termeni de conformitate a laboratoarelor analitice cu criteriile acreditării. De asemenea, organizează inspecţii ale laboratoarelor operante şi acreditate.

Procedeul de acreditare constă în:

1. Înmânarea unei solicitări Organismului de Acreditare
2. Examinarea cererii. Discutarea.
3. Stabilirea unei comisii pentru testarea laboratorului.
4. Activitatea comisiei în laborator.
5. Luarea unei decizii referitoare la acreditare.
6. Pregătirea şi emiterea unui certificat de acreditare.
7. Control de inspecţie.

Un laborator este, de obicei, acreditat pentru o perioadă de 3-5 ani. Detalii despre laboratoarele acreditate sunt trecute în Registrul oficial.

4.6.1.13. Acreditarea laboratoarelor în Suedia

Un comitet de control pentru numirea şi supervizarea laboratoarelor naţionale de testare a fost stabilit în Suedia în 1973 dând anumitor laboratoare naţionale autoritatea de a testa şi inspecta obiective specifice de interes naţional.

După un nou studiu guvernamental în 1988 Comitetul Suedez pentru Acreditare Tehnică, SWEDAC, a fost stabilit ca agenţie responsabilă conform legii suedeze (1989:164) "Despre control prin evaluare tehnică şi măsurare". Procesul de acreditare a laboratoarelor naţionale conform reglementărilor anterioare a început în 1989. Acreditarea altor tipuri de laboratoare, în special pentru analiza mediului a apelor reziduale a început foarte devreme şi de atunci a progresat în acord cu liniile directoare discutate şi acceptate în cooperarea mutuală între ţările vest-europene. În legătură cu negocierile dintre ţările EC şi EFTA a fost realizat un sistem pentru acceptarea mutuală a rezultatelor testelor. Guvernul suedez a anunţat SWEDAC ca fiind autoritatea responsabilă pentru un astfel de sistem în Suedia. În acord cu această decizie, SWEDAC a fost, de asemenea, anunţat ca având întreaga responsabilitate pentru acreditare. În acest fel, SWEDAC a devenit agenţia centrală pentru măsurare şi control tehnic, agenţia naţională pentru acreditarea laboratoarelor, a organismelor de certificare şi a organismelor de inspectare şi poartă responsabilitatea administrativă pentru metrologia legală conform acordurilor EC şi EFTA. În rolul său descris, a devenit evident că SWEDAC este organismul naţional pentru evaluarea laboratoarelor pentru înştiinţarea comisiei EU. Actul de înştiinţare se face de către guvernul Suedez.

SWEDAC are sediul principal în Boras şi un sediu în Stockholm şi necesita la sfârşitul lui 1994 în jur de 45 de persoane. SWEDAC participă activ la cooperarea internaţională şi dezvoltarea liniilor directoare, a standardelor şi reglementărilor pentru acreditare şi certificare, în particular în cadrul organizaţiilor europene Acreditarea Europeană pentru Laboratoare (EAL) şi Acreditarea Europeană pentru Certificare (EAC). Cooperarea organismelor de testare acreditate recunoscute naţional a început formal în 1988 şi se bazează pe un memorandum de înţelegere (MoU). A fost stabilit un program în derulare care are ca scop stabilirea încrederii mutuale între organisme, astfel încât pot fi stabilite acorduri care să recunosscă echivalenţa tehnică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a operării sistemului său de acreditare pentru laboratoarele de testare. SWEDAC a semnat astfel de acorduri cu Danemarca, Finlanda, Franța, Italia, Irlanda, Olanda, Norvegia, Elveția, Spania și Marea Britanie. Acordul este publicat în STAFS 1994:11. Un acord similar a fost semnat cu Noua Zeelandă (STAFS 1994:23).

După solicitarea SWEDAC pentru acreditare documentația acțiunilor coordonate de calitate și performanța laboratorului sunt evaluate conform cerințelor stabilite, care sunt prezentate într-o serie de documente anunțate ca STAFS. Reglementările pentru acreditarea laboratoarelor este anunțată în STAFS 1994:1 publicată 1994-02-04. Aceste cerințe se bazează pe standarde armonizate internațional, cum ar fi seriile EN 45000 și Ghidul ISO/IEC 25 (1990).

Evaluarea este realizată la laborator utilizând unul sau mai mulți evaluatori tehnici după cum este necesar pentru expertiză și un evaluator de acreditare de la SWEDAC. Evaluatorul de acreditare verifică starea organizației, conducerea și responsabilitățile în laborator și auditează sistemul calității și aplicabilitatea sa în diferite aspecte conform standardelor și din punctul de vedere al beneficiarului. Evaluatorul tehnic este un expert în domeniu și își concentrează atenția asupra instrumentației și mânuirii ei, a metodelor și aplicabilității lor și asupra documentației procedurilor de validare. Vizita laboratorului duce la un raport al evaluatorilor care reprezintă o privire de ansamblu a acțiunilor coordonate de calitate din cadrul laboratorului și în plus prezintă toate deviațiile de la cerințele standardelor. După îndeplinirea cerințelor, este emis un certificat de acreditare. Laboratorului acreditat i se dă un număr de acreditare și poate utiliza logica SWEDAC în rapoartele sale despre teste și analize acreditate. Când logica este utilizată pentru informație tipul de acreditare și standardul aplicabil trebuie specificat. Cerințele pentru utilizarea logicii SWEDAC sunt publicate într-un document separat.

O inspectare a performanței laboratorului este efectuată în fiecare an. Vizita poate fi efectuată, în funcție de mărimea sau tipul laboratorului, de un evaluator tehnic sau un evaluator al SWEDAC sau de ambii. Accentul acestei inspecții anuale depinde oarecum de expertiza evaluatorului numit. O reevaluare completă a laboratorului este efectuată la fiecare patru ani.

În prezent, laboratoarele chimice acreditate au fost împărțite în diferite tipuri de laboratoare cum ar fi de calibrare, de control al mediului conform cerințelor Agenției Suedeze de Protecție a Mediului, pentru apa potabilă conform Agenției Suedeze de Protecția Mediului, pentru apa potabilă conform Agenției Suedeze pentru Hrană și Nutriție, analiză chimică generală, chimie clinică și microbiologie generală. Pentru alte domenii tehnice au fost făcute subdivizii similare. Numărul total al laboratoarelor acreditate este aproape de 400. Un laborator poate fi reprezentat în mai mult de un grup din prezentarea de mai jos. Acest lucru este adevărat în particular pentru laboratoarele de consultanță.

Laboratoarele acreditate în diferite domenii erau în decembrie 1994:

Calibrare	75 laboratoare
Analiza mediului	200 laboratoare
Apă potabilă	60 laboratoare
Aer exterior	20 laboratoare
Analiză chimică generală	20 laboratoare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Chimie clinică	20 laboratoare
Microbiologie generală	40 laboratoare

Toate laboratoarele sunt ţinute în evidenţa SWEDAC şi publicate periodic de către SWEDAC într-un document ce prezintă laboratoarele, aria de acreditare, aria tehnică, proprietatea şi obiectul considerat.

4.6.2. Acreditarea laboratoarelor în ţări care nu aparţin Uniunii Europene

4.6.2.1. Acreditarea laboratoarelor de mediu în Statele Unite ale Americii

Agenţia Statelor Unite pentru Protecţia Mediului utilizează cu greu datele analitice de care dispune pentru a lua decizii cu privire la misiunea de protejare a resurselor de mediu şi a sănătăţii publice [121, 122]. Aceste date sunt rezultatul multor analize şi estimează că în 1993 costul activităţilor de testare a mediului a fost mai mare de 2 miliarde USD.

Datele analitice care sunt implicate în activitatea agenţiei se pot împărţi în două grupuri: monitorizarea înţelegerilor convenite şi monitorizarea ambientală. Monitorizarea respectării înţelegerilor convenite constă în a cere probe şi analize după reglementările privitoare la sursele de poluare. Monitorizarea ambientală are în vedere analizele pentru a stabili nivelul de bază sau fondurile de referinţă şi tendinţele de variaţie ale acestora. Aceste date sunt folosite pentru asigurarea calităţii mediului.

Monitorizarea respectării înţelegerilor convenite cuprinde analizele realizate direct de laboratoarele de stat sau cele ale Agenţiei Statelor Unite pentru Protecţia Mediului precum şi de către alte organizaţii reglementate.

Sub egida unor programe de acest gen se stabilesc limitele în privinţa mai multor poluanţi [123].

Metodele de analiză şi frecvenţa analizelor, precum şi limitele permise pentru emisiile de poluanţi sunt delimitate, în linii mari, sub forma unor norme. Aceste norme servesc drept înţelegere legală cu caracter obligatoriu între legiuitor şi părţile implicate. Procedurile care reglementează sampling-ul şi analizele sunt specificate în detaliu şi publicate în Codul Reglementărilor Federale. Supravegherea calităţii şi activităţile de urmărire efectivă a respectării înţelegerilor convenite sunt responsabilităţi ale Agenţiei de Protecţie a Mediului. Multe programe se concentrează în mod particular pe urmărirea unor importante resurse de mediu, cum ar fi Chesapeake Bay Van o arie geometrică cu risc crescut pentru sănătatea publică sau pentru mediu. Astfel de proiecte de urmărire ambientală sunt adesea complexe şi de anvergură, implicând prelevarea a mii de probe şi realizarea multor analize cu cheltuieli de multe milioane de dolari anual.

Numeroase programe ce implică controlul respectării celor convenite şi monitorizarea ambientală au la bază analize de probe pentru "evaluarea performanţei", care se referă adesea la probe test de competenţă, fiind o unealtă valabilă ce se poate utiliza în programele regulate pentru estimarea performanţei laboratoarelor şi pentru estimarea calităţii datelor. Astfel, se estimează precizia şi deviaţia standard asociată măsurării unui poluant dat. Se presupune că astfel de condiţii de testare sunt cele mai bune cu putinţă.

Diversele programe pentru urmărirea respectării înţelegerilor şi a mediului ambiant sunt controlate prin sisteme de supraveghere ale Agenţiei pentru Protecţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mediului şi ale Comunităţii Statelor [124] Fiecare dintre programele Agenţiei pentru Protecţia Mediului are propria sa unitate organizaţională, în mod unic, pentru supravegherea calităţii analitice. Acelaşi sistem există şi la nivel statal, între cele două *niveluri* existând unele diferenţe în ceea ce priveşte gradul de detaliere care este cerut la inspecţia laboratoarelor. Această organizare a fost necesară pentru a realiza o uniformizare a calităţii datelor deoarece există laboratoare care nu au fost inspectate niciodată, iar altele care au fost inspectate de mai multe ori, în cadrul aceluiaşi program.

Laboratoarele pot fi inspectate în vederea mai multor tipuri de activităţi, cum ar fi: analiza apelor reziduale, analiza apei potabile; analiza deşeurilor solide şi cea în cazul poluării accidentale; analiza aerului; analiza pesticidelor, fungicidelor şi a insecticidelor. Acceptarea reciprocă a inspecţiilor de laborator între statele care au Agenţii pentru Protecţia Mediului, a fost redusă datorită multitudinii cerinţelor existente. Complexitatea şi diversitatea din cadrul Agenţiei pentru Protecţia Mediului este oglindită de Agenţiile Statelor şi amplificată de faptul că sunt peste 50 de state Fiecare program statal are propriile sale caracteristici şi reprezintă o interpretare a statului şi a Ghidului Agenţiei pentru Protecţia Mediului. În plus, fiecare stat optează să fie mai restrictiv sau să impună mai mult decât este cerut prin Ghidul corespunzător al Agenţiei sau ce este stipulat prin lege. Cerinţele cu caracter divergent dintre diferite state duc la dificultatea sau imposibilitatea realizării reciprocităţii. Un laborator comercial ce doreşte să realizeze analiza într-un anumit domeniu, trebuie inspectat de fiecare stat în care respectivul laborator are clienţi, cu excepţia statelor ce au înţelegeri mutuale în privinţa asistenţei de laborator şi în ceea ce priveşte calitatea datelor.

Laboratoarele pot fi testate repetat în decursul unui an pentru acelaşi analit prin intermediul mai multor programe. Există încă analiţi ce nu sunt evaluaţi în privinţa determinării lor în laborator, cum ar fi compuşii organici semivolatili.

Acreditarea nu este căutată numai de laboratoarele comerciale ci şi de către organizaţiile guvernamentale. În ambele cazuri, acreditarea este costisitoare, fiind necesară plata unor onorarii mari, cumpărarea de probe pentru evaluarea performanţei şi plata deplasării inspectorilor. Câteva exemple de organizaţii private pentru acreditare ar fi: Asociaţia Americană pentru Acreditarea Laboratoarelor, Asociaţia Americană pentru Igienă Industrială, Societatea Americană pentru Controlul Calităţii, Fundaţia Naţională de Salubritate.

Dat fiind că Agenţia Pentru Protecţia Mediului, organizaţiile cu caracter comercial şi statal au fiecare cerinţe proprii, un laborator comercial în SUA alocă un timp considerabil şi un efort important participării la numeroasele inspecţii şi studii de evaluare a performanţei. Multe asemenea laboratoare au membrii din propriul personal care se specializează în colaborarea cu diferiţi inspectori, furnizează necesarul de informaţie preliminar unei inspecţii, coordonează realizarea oricăror cerinţe specifice dintr-o zi dată, pe durata respectivei inspecţii.

În ciuda abundenţei inspecţiilor şi cerinţei pentru inspecţie, multe laboratoare sunt inspectate numai pentru o mică proporţie de servicii dintre cele prevăzute, iar alte laboratoare nu sunt inspectate de loc. Laboratoarele neinspectate au şi un avantaj în privinţa concurenţei pentru că există costurile implicate de controlul calităţii şi a altor *proceduri* care sunt cerute laboratoarelor examinate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nevoia de calitate a datelor şi abordarea dezorganizată a acreditării laboratoarelor a dus la întrunirea Consiliului Managerial pentru Monitorizarea Mediului sub conducerea Administratorului Adjunct al Agenţiei Pentru Protecţia Mediului. Întrunirea a avut loc în februarie 1990 şi a avut ca scop dezbaterea politicii ce trebuie urmată în cadrul activităţilor de monitorizare a mediului. Printre problemele examinate de către Consiliul Managerial pentru Monitorizarea Mediului a fost stabilit un comitet ad-hoc care să investigheze fezabilitatea şi oportunitatea unui program naţional pentru acreditarea laboratoarelor de mediu. Primul raport al comitetului ad-hoc a identificat numeroase beneficii ale unui program naţional, incluzându-se aici beneficii pentru state şi pentru comunitatea laboratoarelor.

În particular, un program naţional ce realizează reciprocitatea între programele statale de certificare, va elimina dublura existentă în mod curent între programele publice şi cele private [125]. Consiliul Managerial pentru Monitorizarea Mediului concluzionează că pentru caracterizarea cea mai bună a necesităţilor comunităţii de utilizatori este necesară participarea tuturor părţilor interesate, recomandă o structură preliminară pentru program şi realizează un preconsens.

Astfel, în 1992 a fost fondat Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu. Acesta are în componenţă reprezentanţi ai laboratoarelor, ai comunităţilor industriale reglementate, ai altor agenţi federali, state, grupuri publice cu interese în privinţa mediului, academia şi organisme private de acreditare. Sarcinile pe care Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu le-a primit de la Agenţia pentru Protecţia Mediului au fost: să determine dacă este necesar un program de acreditare a laboratoarelor de mediu şi ce avantaje derivă din stabilirea unui astfel de program, identificarea opţiunilor pentru punerea în practică a unui program naţional, găsirea unor alternative la un program naţional care să satisfacă necesităţile grupurilor care sunt afectate şi să recomande un rol potrivit pentru Agenţia de Protecţie a Mediului, în dezvoltarea şi implementarea oricărui program. Fiecare grup reprezentat în Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu prezintă propriile perspective ce includ descrieri ale diferitelor programe de acreditări sau evaluări operate în mod curent de către state, agenţii federale, industrie şi organisme de acreditare private.

Multe agenţii federale sunt atât generatoare cât şi consumatoare de date privind monitorizarea mediului. De exemplu, Departamentul Apărării este pregătit pentru a opera fără un program naţional, dar consideră că aceeaşi activitate poate fi realizată mai eficient şi cu costuri mai scăzute dacă se stabileşte un program naţional. Industria favorizează stabilirea unui program naţional datorită greutăţii de a dispune de informaţii referitoare la acreditare şi din cauza costurilor ridicate care se reflectă în preţul final.

Acreditatorii privaţi pentru laboratoare preferă un program naţional care să fie valabil pentru toate statele şi organismele private datorită faptului că între programele existente sunt diferenţe semnificative. Un program naţional trebuie, de asemenea, să asigure acceptarea pe plan internaţional a laboratoarelor din SUA.

Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu dirijează evaluarea necesităţilor, evaluare ce se bazează pe trecerea în revistă a literaturii existente şi pe analiza comentariilor şi informaţiilor furnizate de membrii Comitetului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi de public. Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu prevede şi analizează necesităţile şi apoi le transformă într-o listă de deziderate, după cum urmează:

-facilitarea reciprocităţii;

-standardizarea pentru sampling, metode analitice şi controlul calităţii;

-furnizarea unei evaluări obiective a performanţelor laboratorului pentru diferite matrici ale probelor;

-stabilitatea unui program cuprinzător şi flexibil;

-eliminarea acţiunilor care nu sunt necesare şi a dezacordurilor dintre sistemele utilizate;

-promovarea comunicării între furnizori şi utilizatori;

-detectarea şi urmărirea corectă în justiţie a fraudelor;

-stabilirea unei verificări şi inspecţii cu caracter regulat;

-solicitarea pentru analişti a unor standarde uniforme;

-asistarea laboratoarelor la identificarea şi corectarea unor probleme.

Toate aceste deziderate pot fi reduse la o singură expresie: obţinerea datelor în ceea ce priveşte calitatea dorită cu cheltuieli rezonabile.

Comitetul de Acreditare a Laboratoarelor de Mediu a identificat şi evaluat posibile alternative pentru acţiunea naţională. În ordinea preferinţelor sunt prezentate astfel de alternative pentru acreditare:

-Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu;

-testarea evaluării performanţelor;

-priorităţi federale;

-certificarea proceselor de laborator;

-certificarea sistemelor de asigurare a calităţii;

-directive naţionale;

-reciprocitate;

-inspectori rezidenţi;

-instruire;

-certificarea analistului;

-certificarea produsului;

-controlul încălcării legislaţiei;

-certificarea managementului laboratorului;

-argumente de performanţă.

Au fost supuse analizei următoarele alternative:

-Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu;

-testarea performanţei, asigurarea calităţii pentru certificarea sistemelor, certificarea proceselor;

-testarea performanţei, asigurarea calităţii pentru certificarea sistemelor, certificarea produselor.

Aceste alternative au fost selectate deoarece membrii Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu consideră fiecare variantă ca fiind viabilă. Membrii comitetului evidenţiază faptul că instruirea poate fi parte a fiecărui program şi poate fi deci considerată un element esenţial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prezentarea sistemelor de operare curentă a fost furnizată de Agenţia Americană pentru Acreditarea Laboratoarelor, Programul de Stat al Californiei şi de Institutul Naţional de Programe pentru Standarde şi Tehnologii, pentru Măsuri şi Greutăţi. Elementele programului naţional de acreditare a laboratoarelor de mediu sunt cuprinse în ghidurile ISO 25, 43, 54 şi 55 [126].

Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu defineşte şi scopul programului de acreditare, utilizând ca punct de plecare pentru definirea scopului acreditării Legea Federală pentru Mediu.

Comitetul ad-hoc al Agenţiei pentru Protecţia Mediului ce se ocupă cu acreditarea laboratoarelor, a analizat şi evaluat recomandările Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu şi apoi le-a acceptat. Recomandările comune ale Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu şi Comitetul ad-hoc sunt prezentate Consiliului Managerial pentru Monitorizarea Mediului şi administratorului adjunct al Agenţiei pentru Protecţia Mediului. Pentru a asigura succesul acestui program, Agenţia pentru Protecţia Mediului a alcătuit un grup de lucru din oficiali ai săi, ai statului, Grupul Comun de Stat-Agenţia pentru Protecţia Mediului, care are ca scop detalierea unui program naţional.

Pentru a atinge scopurile prezentate de către Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu în privinţa programului naţional, trebuie dezvoltate standarde uniforme adoptate de toate autorităţile care realizează acreditarea. Grupul Comun de Stat-Agenţia pentru Protecţia Mediului a conceput un sistem care să fie dezbătut într-un forum, în vederea schimbului de informaţie. În cadrul unei conferinţe naţionale anuale pentru acreditarea laboratoarelor de mediu a Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu va fi inclusă în o secţiune de deliberare şi vot în ceea ce priveşte dezvoltarea de standarde. Între conferinţele anuale vor avea loc întâlniri în diferite localităţi ale ţării. Standardele propuse pentru acreditarea laboratoarelor vor fi publicate în Registrul Federal înaintea conferinţelor şi a întrunirilor, pentru ca participanţii să aibă suficient timp pentru o pregătire adecvată în vederea discuţiilor. Standardele stabilite iniţial de Grupul Comun de Stat-Agenţia Pentru Protecţia Mediului se bazează pe Ghidurile ISO 25 şi 58, care au fost selectate de către Comitetul pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu, pentru a fi în acord cu standardele internaţionale. Standardele cuprind criterii specifice în legătură cu:

-sistemele calităţii;
-evaluarea performanţelor în ceea ce priveşte proba;
-verificarea la faţa locului;
-monitorizarea respectării înţelegerilor şi autoritatea legală;
-difuzarea informaţiei şi relaţiile cu publicul;
-politica şi structura programului pentru conferinţă.

Fiecare program din cadrul Agenţiei pentru Protecţia Mediului solicită sau impune ca numai laboratoarele de mediu să fie utilizate pentru teste care au ca scop monitorizarea, impunerea sau alte funcţii mandatate prin statutul Agenţiei pentru Protecţia Mediului. Acreditarea va fi acordată pe o bază numită "domeniul de testare". Acesta este format din patru sisteme corelate, pornind de la cerinţele generale pentru laborator, până la metode specifice. Primul nivel de cerinţe tehnice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trebuie să fie general, cuprinzând criteriile pentru un sistem general de calitate, documentaţia despre pregătirea şi calificarea personalului şi indicaţii despre stocarea şi manipularea datelor. Următorul nivel de acreditare va fi domeniul chimiei, biologiei, sau testări de teren. Al treilea nivel de cerinţe va fi cel al categoriilor tradiţionale ale domeniilor de mai sus. De exemplu domeniul chimiei poate fi divizat în organică şi anorganică, etc. Nivelul final ce reflectă diferitele cerinţe conturate în statutul Agenţiei pentru Protecţia Mediului va fi un parametru specific, un grup de parametrii sau o metodă. De exemplu, un laborator trebuie să fie acreditat pentru a aplica ICE (plasmă cuplată inductiv), doar pentru eşantioane de apă potabilă. Acest laborator va fi obligat să se supună tuturor criteriilor de acreditare cuprinse în categoriile generale, chimie organică şi anorganică, pe lângă cele specifice analizei cu ICP, aparţinând acţiunii pentru siguranţa apei potabile.

În conformitate cu recomadările Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu, programul odată derulat va fi implementat de către agenţii nefederale cu supraveghere federală. Grupul Comun de Stat- Agenţia pentru Protecţia Mediului a recomandat ca agenţia să îndeplinească funcţia de supraveghere federală. Această acţiune presupune următoarele:

-revizuirea protocoalelor, dosarelor şi urmărirea performanţei autorităţilor de acreditare;

-întocmirea unei scrisori de atestare a concordanţei cu toate standardele importante ale Comitetului pentru Acreditarea Naţională a Laboratoarelor de Mediu;

-evaluarea şi aprobarea funcţionării tuturor laboratoarelor de stat sau federale;

-pregătirea acreditărilor;

-managementul programului de evaluare a performanţei pentru probe;

-managementul bazei centrale de date.

Programul de evaluare a performanţei trebuie să aibe o echipă centrală care să se ocupe de producţie, distribuţie şi evaluare. Flexibilitatea va fi incorporată în sistem pentru a asigura derularea programelor statale. Baza centrală de date va îngloba toate listele acreditării de stat şi va cuprinde date despre probe de evaluare a performanţei, rapoarte de verificare şi domenii de testare. Pentru a opera efectiv un asemenea program, Agenţia pentru Protecţia Mediului va stabili un sediu al Programului de Acreditare Naţională a Laboratoarelor de Mediu. Pentru a facilita comunicarea între Agenţia pentru Protecţia Mediului şi Conferinţă, doi membrii ai personalului Programului de Acreditare Naţională a Laboratoarelor de Mediu vor fi, neoficial, membrii în consiliul director al conferinţei.

Agenţia pentru Protecţia Mediului va înfiinţa o comisie de revizuire independentă compusă din membrii având funcţii statale şi federale. Scopurile acestei comisii sunt:

-revizuirea procedurilor şi proceselor folosite de Agenţia pentru Protecţia Mediului pentru a evalua programele de acreditare;

-revizuirea procedurilor şi proceselor folosite de Agenţia pentru Protecţia Mediului pentru a evalua laboratoarele statale şi federale;

-raportează cele constatate către Agenţia pentru Protecţia Mediului şi către Conferinţa Naţională pentru Acreditarea Laboratoarelor de Mediu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Laboratoarele vor fi acreditate prin programe statale. Pentru a asigura responsabilitățile de reglementare statală s-a luat decizia ca numai statele să aibă autoritatea de acreditare pentru laboratoare. Aceste autorități de acreditare pot opta să folosească pentru verificare o terță parte, dar nu vor rămâne cu puterea decizională în ceea ce privește acreditarea. Nu toate statele doresc sau sunt capabile să opereze un program amplu din cauza restricțiilor de natură legislativă. Există mai multe opțiuni, câteva variante fiind descrise în continuare:

-statul va acorda acreditarea în toate domeniile de testare folosind personal statal și/sau va apela la o terță parte pentru realizarea verificărilor la față locului;

-statul va oferi acreditarea în domenii de testare limitate, cum ar fi domeniul apei potabile, iar laboratorul poate primi de la un al doilea stat acreditarea în domenii complementare de testare;

-dacă laboratorul solicită acreditarea în domenii de testare care nu intră sub incidența programului statului respectiv, un al doilea stat poate oferi acreditarea pentru toate domeniile de testare, inclusiv cele oferite de statul de rezidență.

Prima opțiune necesită un program cuprinzător dar oferă avantajul evident al unei singure surse pentru toate domeniile de testare solicitate, cu o singură verificare la fața locului. Dezavantajul acestei alegeri este că anumite state, din motive legislative, administrative sau tehnice, nu sunt capabile să ofere un program care să acopere toate domeniile de testare. Acest lucru poate fi semnificativ, mai ales la începerea programului național de acreditare a laboratoarelor de mediu.

A doua opțiune necesită, ca un laborator să fie acreditat de statul de rezidență pentru fiecare domeniu de testare ce este oferit de stat. A doua acreditare suplimentară de la un alt stat, va fi solicitată pentru acele domenii de testare care nu sunt oferite de primul stat. A doua verificare la fața locului va fi cumva mai restrânsă datorită verificării inițiale efectuată de primul stat. Deoarece al doilea stat oferă acreditarea în domenii de testare suplimentare, vor fi necesare doar maximum două verificări la fața locului.

A treia opțiune va permite laboratorului să obțină acreditarea în statul care satisface, printr-o singură acreditare nevoile laboratorului respectiv. Dezavantajul acestei opțiuni este că primul stat poate avea dificultăți în menținerea valabilității propriului program, dacă un număr prea mare de laboratoare operează pentru o acreditare a unui stat, sărind din această cauză peste primul stat.

Și alte opțiuni pot fi luate în calcul și pot fi posibile candidate în vederea selecției incluzând aici combinații ale celor expuse anterior. Fiecărui stat îi este permis să fixeze taxe în concordanță cu nevoile și responsabilitățile lor fiscale. Un stat poate excepta de la plata licenței ca parte a procesului de acreditare, prin reciprocitate.

Agenția pentru Protecția Mediului a SUA este responsabilă de protecția sănătății publice și de protecția mediului în SUA. Pentru realizarea acestui deziderat, datele în privința mediului trebuie strânse și analizate. Astfel de date includ informații de la laboratoarele comerciale, statele și federale ce se ocupă cu analiza probelor în privința mediului. Calitatea datelor analitice trebuie cunoscută și documentată corespunzător pentru a asigura protecția sănătății publice și a mediului, precum și a garanta asumarea controlului poluării și a deciziilor în privința epurării [122].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un program național pentru acreditarea laboratoarelor de mediu este un pas important în asigurarea calității datelor.

În 1994, sub conducerea Agenției pentru Protecția Mediului s-a realizat consensul în privința stabilirii unor standarde cadru pentru programele naționale de acreditare a laboratoarelor de mediu. Aceste standarde au fost prezentate pentru o analiză finală Comitetului Managerial pentru Monitorizarea Mediului al SUA spre sfârșitul anului 1995. Odată aprobate, aceste standarde servesc drept bază pentru programul național de acreditare a laboratoarelor de mediu din SUA.

4.6.2.2. Acreditarea laboratoarelor în Japonia

Consiliul Japonez de Acreditare pentru Evaluarea Conformității (JAB) a fost înființat în anul 1993 ca organism pentru acreditare pentru înregistrarea sistemului calității, care este obiectivul central pentru evaluarea conformității în sectorul privat japonez [127]. Extinderea domeniului acreditării s-a realizat în 1996, cuprinzând toate activitățile de evaluare a conformității inclusiv acreditarea laboratoarelor. Certificarea/ înregistrarea [128] în conformitate cu standardele sistemului calității ISO 9000/2 joacă un rol important în schimburile internaționale. Ea este considerată un prerechizitoriu pentru companiile care-și livrează produsele și serviciile pe plan internațional. De asemenea, certificarea/înregistrarea conform standardelor sistemului de management al mediului ISO 14001 începe să aibă un impact tot mai mare asupra furnizorilor.

Activitățile efectuate de laboratoare, organisme de inspectare și organisme de certificare a produselor [129] precum și de organisme de certificare/înregistrare a sistemelor de management sunt numite "evaluarea conformității". Obiectivul primar al evaluării conformității este de a oferi beneficiarilor produselor și serviciilor încredere în rezultatele testelor, inspectărilor și înregistrării/certificării.

Acreditarea acestor organisme dă, prin intermediul evaluării și a inspectării ulterioare, o asigurare că piața se poate baza pe certificate emise de organismele acreditate de evaluare a conformității. Oricum, există unele preocupări că schimburile comerciale internaționale de produse și servicii dintre țări au fost împiedicate de repetări obligatorii a activităților de evaluare a conformității deoarece cumpărătorii și reglementatorii dintr-o țară importatoare nu au încredere în competența organismeor străine de evaluare a conformității din țările exportatoare. Repetarea activităților de evaluare a conformității va fi redusă dacă se realizează acorduri de recunoaștere mutuală între organismele de evaluare a conformității și/sau organismele de acreditare, pe baza echivalenței demonstrate a criteriilor, interpretării criteriilor și a procedurilor de evaluare a conformității, care vor fi confirmate prin procese de evaluare între organismele de evaluare a conformității și/sau de acreditare.

Acordul referitor la barierele tehnice în comerț (TBT) ale Organizației Mondiale a Comerțului (WTO), care a fost semnat de multe țări din lume și este efectiv din ianuarie 1996, le cere semnatarilor ca în domeniul standardelor și conformității să utilizeze standarde internaționale și dacă este posibil să se bazeze pe organisme competente de evaluare a conformității care să fie de acord cu documentele acceptate internațional [130].

Principala politică de conformitate japoneză a evaluării conformității în sectorul privat a fost stabilită de Comitetul Japonez de Standarde Industriale (JISC) ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

recomandare, "Scheme de Înregistrare şi Evaluare a Sistemelor Calităţii în Japonia", care a fost trimisă Ministerului Industriei şi Comerţului Internaţional şi Ministerului Transportului în iunie 1992. Recomandarea a fost că un organism de acreditare trebuie stabilit iniţial să recunoască programul de înregistrare a sistemului calităţii ca o organizaţie privată la iniţiativa sectorului privat, că organismul de acreditare ar trebui să fie complet de acord cu documentele acceptate internaţional şi că organismele de acreditare ar trebui extinse în viitor pentru a acoperi toate ariile de evaluare a conformităţii pe care sectorul privat le consideră necesare astfel încât să fie o singură organizaţie de acreditare în locul mai multor organisme de acreditare.

Federaţia Organizaţiilor Economice (Keidanren) este de acord cu politica descrisă în recomandarea menţionată mai sus şi decide să suporte financiar crearea organismului japonez de acreditare în sectorul privat. Consiliul Japonez de Acreditare pentru Evaluarea Conformităţii (JAB) a fost astfel stabilit în noiembrie 1993 ca o fundaţie privată în conformitate cu articolul 34 al Actului Codului Civil, şi a fost sprijinit de fondul la care au contribuit multe federaţii industriale şi economice. Crearea JAB a fost apoi recunoscută de Ministerul Comerţului şi Industriei Internaţionale (MITI) şi de Ministerul Transportului (MOT) în noiembrie 1993. JAB a recomandat acreditarea organismului de înregistrare a sistemului calităţii şi a funcţiilor înrudite în decembrie 1993.

JISC a publicat un raport în mai 1995 recomandând ca JAB să se pregătească pentru noi funcţii de acreditare cum ar fi acreditarea laboratoarelor şi a organismleor de certificare pentru produse şi personal. În mai 1996 JISC a publicat un alt raport sugerând politica de bază în stabilirea înregistrării sistemului de management al mediului (EMS) în Japonia. Ca răspuns la aceste rapoarte JAB a stabilit comitete pentru pregătirea criteriilor şi procedurilor pentru aceste noi funcţii de acreditare. În iunie 1996, Consiliul Directorilor JAB a aprobat amendamentul termenilor de referinţă, extinzându-şi funcţiile de acreditare pentru a acoperi toate domeniile evaluării conformităţii incluzând înregistrarea sistemelor de management, laboratoare, organisme de inspecţie pe baza unui progres semnificativ în pregătirea pentru noile funcţii. Ca rezultat al acestui amendament, numele acestui organism a fost schimbat în "Consiliul Japonez de Acreditare pentru Evaluarea Conformităţii" cu acronimul JAB (care a rămas cum era). Amendamentul termenilor de referinţă a fost recunoscut de Ministerul Comerţului şi Industriei Internaţionale şi de Ministerul Transportului. Structura organizatorică a JAB este prezentată în fig. 4.15.

JAB a început acreditarea organismelor de înregistrare a sistemelor calităţii şi a funcţiilor înrudite în decembrie 1993 utilizând proiectul Ghidului ISO/IEC 61 "Cerinţe generale pentru evaluarea şi acreditarea organismelor de înregistrare / certificare" şi proiectul Ghidului ISO/IEC 62 "Cerinţe generale pentru organisme ce operează evaluarea şi certificarea/înregistrarea sistemelor de calitate", ca documente normative.

Astfel în septembrie 1996 JAB a acordat acreditarea a 16 organisme de înregistrare a sistemelor calităţii (QS) şi trei organisme erau în proces de acreditare. Acestea includ organisme străine cu sediul central situat în străinătate. JAB a acordat acreditarea a şapte organisme de pregătire a auditorilor QS, şi două organisme erau în curs de evaluare. Au fost evaluate şi înregistrate aproximativ 700 h de audit, incluzând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

405 auditori principali şi 279 auditori. Aproximativ 1800 furnizori au fost înregistraţi de către organismele de înregistrare acreditate de JAB.

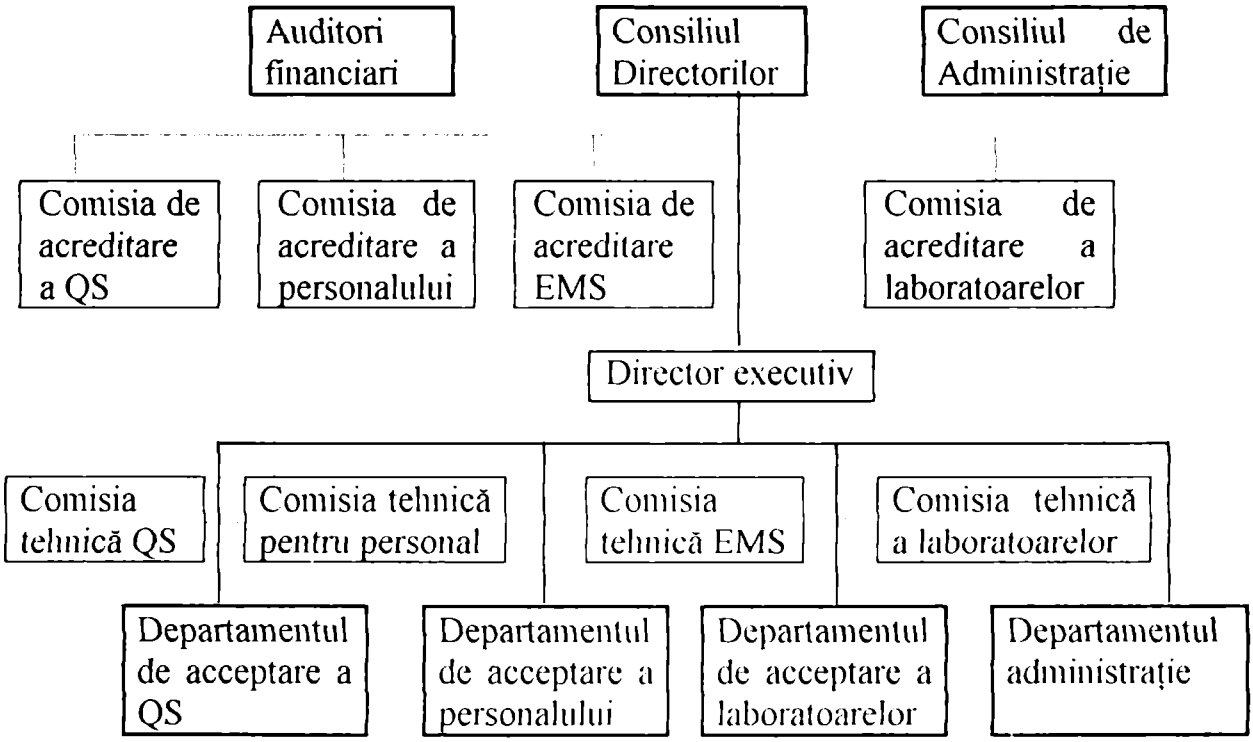


Figura 4.15. - Structura organizatorică a JAB [127]

JAB a început un nou program de acreditare a organismelor de certificare a auditorilor pentru QS şi îşi va termina programul de înregistrare a auditorilor cu acordarea primei acreditări unui organism de certificare a auditorilor în perspectiva specificaţiilor [131] din Ghidul ISO/IEC 61. JAB se pregăteşte curent pentru revizuirea criteriilor şi a documentelor procedurale pentru a le alinia cu Ghidurile ISO/IEC 61 şi 62.

JAB cooperează activ în arena internaţională pentru realizarea recunoaşterii mutuale între organismele de acreditare ca membru plin al IAF (Forumul Internaţional de Acreditare), care este organizaţia internaţională a organismelor de acreditare pentru sistemul de management şi certificarea produselor în Asia şi regiunea Pacificului.

În iunie 1996 JAB a început programul de acreditare pentru înregistrarea sistemului de management al mediului (EMS). Criterii şi proceduri pentru acreditarea organismelor de înregistrare a EMS nu au fost publicate ca Ghid ISO/IEC. Astfel, JAB a pregătit criterii şi documente procedurale pe baza Ghidurilor ISO/IEC 61 şi 62 cu amendamente minime cum ar fi înlocuirea cuvintelor "sistem al calităţii" cu "sistem de management al mediului".

În septembrie 1996 JAB a primit cereri de acreditare de la opt organisme de înregistrare EMS. De asemenea, JAB şi-a început programul de acreditare pentru organismele de perfecţionare a auditorilor EMS şi a organismelor de certificare a auditorilor EMS. A primit cereri de acreditare de la cinci organisme de pregătire a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

auditorilor EMS dar nu a primit nici o cerere de la vre-un organism de certificare a auditorilor EMS.

JAB a pregătit criterii şi proceduri, pe baza EN 45013 (standardul European pentru organismele de certificare a personalului) şi a Ghidurilor ISO/IEC 61 şi 62, pentru acreditarea organismelor de certificare a personalului angajate în calificarea tehnicienilor sudori, şi tehnicienilor de testare nedistructivă, deoarece aceste documente nu există încă sub forma Ghidurilor ISO/IEC. JAB aştepta să primească cereri pentru acest nou program de acreditare în octombrie 1996.

JAB se pregăteşte să înceapă o activitate de pregătire pentru a primi, de la oricare parte interesată, cereri pentru programul de acreditare pentru certificarea produselor.

Nu există program de acreditare pentru laboratoarele de testare în Japonia deşi JCSS (Sistemul de Servicii de Calibrare din Japonia) operat de MITI/Oficiul pentru Greutăţi şi Măsuri, a pornit un service similar de recunoaştere cu câţiva ani în urmă cu un scop limitat, adică laboratoarele de calibrare.

JAB are politici referitoare la acreditarea laboratoarelor, adică JAB este în primul rând responsabil pentru acreditarea laboratoarelor de testare în sectorul privat şi că scopurile acreditării pentru care se dă un serviciu de acreditare vor fi alese conform cerinţelor sectorului privat. În stabilirea noului program de acreditare a laboratoarelor, din perspectiva lipsei de experienţă şi cunoaştere în acest domeniu în Japonia, JAB a cerut ajutor tehnic din partea NATA (Asociaţia Naţională a Autorităţilor de Testare din Australia) şi de la NVLAP (Programul Naţional de Acreditare Voluntară a Laboratoarelor din SUA). Doi angajaţi JAB sunt perfecţionaţi permanent la NATA şi respectiv NVLAP.

JAB a pregătit documentul propriu de criterii RL 100 şi documentul procedural RL 300 pentru acreditarea laboratoarelor pe baza Ghidurilor ISO/IEC 25 şi 58. Documente suplimentare de îndrumare au fost de asemenea preparate pentru domeniul tehnic specific pentru ale căror scopuri vor fi acordate acreditări.

Proceduri generale pentru un laborator ce urmăreşte acreditarea sunt următoarele:

-Scrisoarea de intenţie a laboratorului
-Evaluarea preliminară a laboratorului pentru a desemna echipa de evaluatori numită de JAB
-Cererea formală pentru acreditare cu documente susţinătoare pentru laborator
-Evaluarea documentelor de către JAB
-Participarea laboratorului la testul de competenţă
-Evaluări on-site ale laboratorului de către JAB
-Decizia pentru acordarea acreditării de către JAB
-Acordarea acreditării de către JAB
-Inspecţii ale JAB
-Re-evaluarea de către JAB

Mai mulţi auditori ai sistemului calităţii (care sunt de acord cu cerinţele ISO 10011-2) şi experţi tehnici (care au suficiente cunoştinţe tehnice în domeniul specific pentru care laboratorul cere acreditarea) au fost pregătiţi pentru criteriile şi procedurile generale pentru acreditarea laboratoarelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe parcursul etapei inițiale serviciul JAB de acreditare se va restrânge la următoarele trei scopuri:

-Teste de compatibilitate electro-magnetică (EMC) utilizând ca standard de testare CISPR 16/22

Teste de tensiune înaltă utilizând IEC 60 ca standard de testare

-Proceduri pentru materiale de referință certificate utilizând Ghidul ISO/IEC 25, Ghidul ISO/IEC 34 şi ISO 9002 ca documente necesare.

Scopurile acreditării vor fi extinse în viitor în acord cu cerinţele laboratoarelor şi a utilizatorilor de rapoarte de testare.

Laboratoarelor ce urmăresc acreditarea JAB li se cere să stabilească şi să mențină trasabilitatea la standardele de măsură naționale prin aranjament JCSS. Unde nu există trasabilitate la standardul de măsură național prin aranjamente curente JCSS, este cerută trasabilitatea la standard de măsură internațional.

Laboratoarele ce urmăresc acreditarea JAB trebuie să participe la teste de competență care vor fi organizate de JAB în colaborare cu Institutul Național al Tehnologiei şi Evaluării (NITE). Rezultatul testului de competență va fi considerat pe parcursul evaluării documentelor şi a evaluării on-site a cererii.

Din perioada în care JAB efectua activitate de pregătire pentru lansarea programului de acreditare a laboratoarelor, el participa şi la activități internaționale ale ILAC şi APLAC. JAB a participat la ILAC (Cooperarea Internațională în Acreditarea Laboratoarelor) ca membru plin şi a semnat şi Memorandumul de Înțelegere ca membru plin al APLAC (Cooperarea Asia -Pacific în Acreditarea Laboratoarelor). JAB este pregătit să coopereze cu membrii acestor organizații internaționale şi să contribuie la diferitele domenii de activitate ale acestor organizații.

4.6.3. Situația acreditării laboratoarelor în România

Organismul național de acreditare este Asociația de Acreditare din România (AARO), asociație fără scop lucrativ, având ca principal scop dezvoltarea acreditării şi certificării conformității precum şi conferirea de încredere în competența tehnică, imparțialitatea şi integritatea organismleor şi laboratoarelor, aşa cum reiese din Ordonanța Guvernului României din ianuarie 1998, ale cărei prevederi, în parte vor fi prezentate în cele ce urmează [132]:

Capitolul I - Dispoziții generale

Art.1 - Prezenta ordonanță stabileşte principiile de bază şi cadrul organizatoric al acreditării organismelor şi laboratoarelor;

Art.2 - În sensul prezentei ordonanțe, termenii sunt definiți după cum urmează:

A-Termeni a căror definiție este prevăzută în standardele naționale menționate în anexa la prezenta ordonanță care face parte integrantă din aceasta:

a) ***certificarea*** - procedură prin care o terță parte dă o asigurare că un produs, proces sau serviciu este conform cu condițiile specificate

b) ***conformitate*** - îndeplinirea de către un produs, proces sau serviciu a condițiilor specificate;

c) ***evaluarea conformității*** - orice activitate al cărui obiect este de a determina în mod direct sau indirect faptul că sunt îndeplinite cerințele specificate:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) ***certificarea conformității*** - acțiune a unei terțe părți care dovedește existența încrederii adecvate că un produs, proces sau serviciu corespunzător identificat este în conformitate cu un anumit standard sau cu un alt document normativ;

e) ***auditul calității*** - examinare sistematică și independentă în scopul de a determina dacă activitățile referitoare la calitate și rezultatele aferente satisfac dispozițiile prestabilite, precum și dacă aceste dispoziții sunt implementate efectiv și sunt corespunzătoare pentru realizarea obiectivelor;

f) ***reglementare*** - documentul care conține reguli cu caracter obligatoriu și care este adoptat de către o autoritate;

g) ***reglementare tehnică*** - reglementare care prevede condiții tehnice, fie în mod direct, fie prin referire la un standard, la o specificație tehnică, la un cod de bună practică sau care preia integral conținutul acestora;

h) ***trasabilitate*** - capacitatea de regăsire a istoricului, a utilizării sau a localizării unei entități prin identificări înregistrate; atunci când este asociat elaborării, termenul racordează echipamente de măsurare la etaloanele naționale sau internaționale, la etaloanele primare, la constantele sau proprietățile fizice fundamentale sau la materialele de referință.

B-Alți termeni

a) ***acreditare*** - procedura prin care un organism ce are o anumită autoritate recunoaște oficial faptul că un organism sau o persoană este competentă să efectueze sarcini specifice;

b) ***autoritate*** - organul de specialitate al administrație publice centrale sau locale sau organismul, respectiv reprezentantul acestuia, abilitat ca, în exercițiul autorității de stat, să ia măsuri obligatorii și să adopte reglementări în domeniul său de competență;

c) ***domeniu reglementat*** - domeniu în care punerea în circulație, pe piață, a produselor, serviciilor, este reglementată prin legi și alte acte normative;

d) ***domeniu nereglementat*** - domeniu în care punerea în circulație, pe piață, a produselor și serviciilor nu este reglementată prin legi și alte acte normative;

e) ***infrastructura pentru evaluarea conformității*** - ansamblul organismelor care efectuează încercări, etalonări, certificări de produse, de sisteme ale calității, de personal, de sisteme de management al mediului, precum și inspecție;

f) ***barieră tehnică*** - barieră în calea comerțului, creată prin modificări ale specificațiilor naționale referitoare la produse sau prin măsuri cu efect echivalent;

g) ***organism notificat*** - laborator de încercări, de etalonare, organism de certificare sau organism de inspecție desemnat de către o autoritate pentru a efectua evaluarea conformității în domeniul reglementat;

h) ***acordul european privind evaluarea conformității*** - acord care se încheie între Comunitatea Europeană și fiecare dintre țările asociate și care prevede recunoașterea reciprocă de către acestea a rezultatelor aplicării procedurilor de evaluare a conformității.

Art.3 - În România acreditarea se desfășoară în condițiile prevăzute de prezenta ordonanță, urmând în principal:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) să confere încredere în competenţa tehnică, imparţialitatea şi integritatea organismelor şi laboratoarelor care efectuează evaluarea conformităţii;

b) să contribuie la creşterea competitivităţii produselor şi serviciilor, în contextul globalizării pieţelor;

c) să contribuie la promovarea principiului liberei circulaţii a produselor şi serviciilor;

d) să promoveze protecţia vieţii, sănătăţii şi securităţii persoanelor fizice, precum şi a mediului înconjurător şi apărarea intereselor consumatorilor.

Art.4 - Principiile de bază ale acreditării sunt:

a) transparenţă şi disponibilitate politică;

b) reprezentarea intereselor;

c) caracterul voluntar;

d) independenţa faţă de posibila predominare a oricăror interese specifice;

e) participarea organelor de specialitate ale administraţiei publice;

f) tratarea imparţială a contestaţiilor;

g) armonizarea cu regulile acreditării europene şi internaţionale;

h) accesul liber la acreditare al tuturor solicitanţilor fără discriminare;

i) asigurarea confidenţialităţii şi protecţia secretului comercial;

j) aplicarea standardelor naţionale din seria SR EN 45000, din seria SR EN ISO 9000 şi din seria SR EN 14000 precum şi a acelora care vor mai fi adoptate în acest domeniu;

k) caracterul fără scop lucrativ al organismului naţional de acreditare.

Art.5 - (1) Pe baza îndeplinirii criteriilor cuprinse în standardele de referinţă din anexă pot fi acreditate:

a) laboratoare de încercări

b) laboratoare de etalonare;

c) organisme de certificare a produselor;

d) organisme de certificare a sistemelor calităţii;

e) organisme de certificare a personalului;

f) organisme de certificare a sistemelor de management al mediului;

g) organisme de inspecţie.

(2) Pot fi acreditate organisme şi laboratoare care desfăşoară activităţi atât în domeniul reglementat, cât şi în domeniul nereglementat.

Capitolul II - Organismul naţional de acreditare din România

Art.6 - În România organismul naţional de acreditare trebuie:

1. Să fie o persoană juridică de drept privat, de interes public, având statut juridic de asociaţie fără scop lucrativ, în baza Legii nr. 21/1924, al cărei scop principal este să dezvolte acreditarea şi certificarea conformităţii şi să confere încredere în competenţa tehnică, imparţialitatea şi integritatea organismelor şi laboratoarelor acreditate;

2. Să aplice principiile de bază ale acreditării, prevăzute la art.4.

3. Să aibă următoarele drepturi principale:

a) elaborarea şi actualizarea regulilor acreditării în funcţie de evoluţia practicii europene şi instituţionale în acest domeniu;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) stabilirea şi aplicarea criteriilor de selectare a auditorilor/experţilor tehnici implicaţi în procesul de acreditare/supraveghere şi a criteriilor de monitorizare a activităţii acestora;
c) acreditarea organismelor şi laboratoarelor menţionate la art.5 alin (1) şi eliberarea certificatului de acreditare;
d) acordarea dreptului de utilizare a mărcii naţionale de acreditare;
e) reprezentarea României în organizaţiile de acreditare europene şi internaţionale;
f) dezvoltarea parteneriatului internaţional în domeniul acreditării, al recunoaşterii reciproce a acreditărilor şi certificării conformităţii;
g) participarea la elaborarea reglementărilor privind protecţia vieţii, sănătăţii şi securităţii persoanelor fizice, precum şi a mediului înconjurător şi apărarea intereselor consumatorilor;
h) participarea la nivel naţional, european şi internaţional în procesul de elaborare a standardelor din domeniul său de activitate;
i) prestrarea de servicii de instruire şi transfer de cunoştinţe în domeniul său de activitate;
j) colectarea, prelucrarea, stocarea şi diseminarea de informaţii privind acreditarea;
k) editarea, publicarea şi difuzarea de documente privind acreditarea;
l) elaborarea şi publicarea unui raport anual de activitate.

4. Să prezinte înregistrări originale privind:
a) laboratoarele şi organismele menţionate la art.5 alin (1), care solicită acreditarea precum şi laboratoarele şi organismele acreditate;
b) membrii organismului naţional de acreditare;
c) auditori şi experţi implicaţi în acreditare;

5. Să consulte şi să pună la dispoziţie publicului o colecţie de ghiduri şi alte documente naţionale şi internaţionale referitoare la acreditare;

6. Să asigure participarea echilibrată în activitatea de acreditare a reprezentanţilor autorităţilor interesate, producătorilor, sindicatelor, organizaţiilor pentru apărarea intereselor consumatorilor, asociaţiilor profesionale, organismelor şi laboratoarelor acreditate şi altele asemenea.

7. Să stabilească în conformitate cu standardele naţionale de referinţă:
a) regulile pentru acordarea, menţinerea, suspendarea şi retragerea certificatelor de acreditare a organismelor şi laboratoarelor;
b) regulile privind tratarea reclamaţiilor şi a contestaţiilor;
c) condiţiile de utilizare a mărcii naţionale de acreditare;
d) criteriile de selectare a auditorilor/experţilor implicaţi în acreditare;

8. Să iniţieze, să propună şi să stimuleze organizarea încercărilor comparative interlaboratoare;

9. Să îndeplinească orice alte atribuţii prevăzute în alte acte normative, în legătură cu scopul său principal.

Art.7 - (1) Prevederile art.6 trebuie să fie cuprinse în statutul organismului naţional de acreditare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(2) De asemenea, statutul trebuie să respecte celelalte prevederi din prezenta ordonanță, precum şi orice alte dispoziții obligatorii, potrivit legilor în vigoare, şi să prevadă şi următoarele:

A. poate fi membru al organismului național de acreditare, cu aprobarea adunării generale, orice persoană juridică care este de acord cu statutul său şi dorește să susțină realizarea scopului acestuia;

B. adunarea generală a membrilor organismului național de acreditare este structurată în colegii, după cum urmează:

a) Colegiul organismelor acreditate, care poate cuprinde laboratoare şi organisme de certificare şi de inspecții acreditate, precum şi organizații fără scop lucrativ ale acestora;
b) Colegiul beneficiarilor, care poate cuprinde persoane juridice care sunt interesate să beneficieze de serviciile organizațiilor din Colegiul organismelor de acreditare sau au interes în acreditare, cum sunt agenții economici, inclusiv intreprinderi mici şi mijlocii, organizații patronale, camere de comerț şi industrie, organizații financiar-bancare şi de asigurări, asociații profesionale, federații şi confederați sindicale, instituții de învățământ, universități, centre de transfer tehnologic, de incubare şi inovare, de dezvoltare locală şi a intreprinderilor mici şi mijlocii, precum şi altele, inclusiv asociații fără scop lucrativ ale acestora;
c) Colegiul consumatorilor, care poate cuprinde organizații fără scop lucrativ de apărare a intereselor consumatorilor, ale persoanelor cu handicap, a drepturilor omului, din domeniul protecției mediului şi altele asemenea.

Capitolul III -Relațiile autorităților cu organismul național de acreditare

Art.8 - (1) În domeniul reglementat, competența organismelor de certificare, a laboratoarelor de încercări şi etalonare şi a organismelor de inspecție este recunoscută de către autorități, pe baza unui proces de evaluare. Pe această bază, organismele de certificare, de inspecție şi laboratoarele de încercări şi de etalonare sunt desemnate ca organisme notificate.

(2) Organismele notificate pot solicita organismului național de acreditare să fie acreditate;

(3) Autoritățile pot solicita, după caz:

a) organismelor notificate;

b) organismelor de certificare şi de inspecție, precum şi laboratoarelor care desfăşoară activități în domeniul reglementat,

să fie acreditate de organismul național de acreditare.

(4) Organismul național de acreditare oferă autorităților informații şi expertiză privind condițiile de notificare a organismelor, procedura de notificare şi modul de fundamentare a deciziei de notificare;

(5) Organismul național de acreditare:

a) informează periodic autoritățile despre activitățile din domeniul acreditării şi oferă expertiză, dacă este solicitat;
b) colaborează cu Institutul Național de Metrologie sau, după caz, cu organismul care păstrează etaloane naționale, în vederea asigurării trasabilității etaloanelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

naţionale faţă de cele internaţionale, a transparenţei şi a disponibilităţii acestei trasabiliutăţi.

(7) În scopul transpunerii în legislaţia naţională a directivelor Uniunii Europene, în cazul elaborării actelor normative privind protecţia vieţii, sănătăţii şi securităţii persoanelor fizice, precum şi a mediului înconjurător şi apărarea intereselor consumatorilor, autorităţile trebuie să solicite organismului naţional de acreditare observaţii,comentarii şi propuneri.

(7) Reprezentanţii autorităţilor care participă la activităţile de acreditare cu acelaşi statut cu cel al celorlalte părţi interesate.

(8) Autorităţile colaborează cu organismul naţional de acreditare în vederea constituirii de către acesta a bazei sale de date din domeniul acreditării şi certificării.

Acreditarea nu este obligatorie, efectuându-se la cererea solicitantului. Operaţiunea de acreditare se efectuează de către organisme acreditate, la rândul lor certificate pentru a efectua această activitate. Schema procedurii de acreditare este similară în ţările Uniunii Europene datorită faptului că se pleacă de la reglementări internaţionale general acceptate, urmând aceleaşi stadii în aplicare. Datorită acordurilor de recunoaştere mutuală încheiate la nivel mondial, între ţări care aparţin diferitelor continente, activitatea de acreditare face ca schimbul de produse, bunuri sau servicii dintre aceste ţări să fie facilitate. Astfel se evită retestarea, iar timpul alocat pentru perfectarea tranzacţiilor se reduce la minimum, ceea ce se reflectă în mărirea eficienţei costurilor şi evitarea birocraţiei.

Rolul standardelor ISO, al normelor europene EN şi al tuturor reglementărilor este acela de a asigura o bază comună pentru toată ţările Uniunii Europene, pentru activitatea de testare, certificare şi acreditare. Organizaţiile internaţionale de tipul EURACHEM-Cooperarea pentru Chimia Analitică în Europa, OECD-Organizaţia pentru Cooperare Economică şi Dezvoltare, CITAC-Comitetul Internaţional pentru Trasabilitate în Chimia Analitică îşi orientează activitatea către o mai bună colaborarea cu organizaţiile corespondente din America şi Asia, urmărindu-se astfel compatibilitatea rezultatelor analitice, lucru care reprezintă un succes al asigurării calităţii [133].

În prezent, este clar că pentru a obţine calitate trebuie să se investească în sistemele calităţii, în tehnologie, educaţie, pregătire. După Nijhenius [134], rezultatele analitice furnizate fără o declaraţie de calitate sunt opuse productivităţii şi afirmă "... decât un rezultat prost, mai bine nici-un rezultat bun." Când se va atinge acest stadiu în domeniul chimiei analitice se poate spune "... nu întotdeauna ce este ieftin este şi bun, însă mai bun este întotdeauna mai ieftin."

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. *** Dicţionarul explicativ al limbii române, Editura Academiei Române, Bucureşti, 19
2. *** Micul dicţionar enciclopedic, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 19
3. *** Acred. Qual. Assur., 1, 41, **1996**.
4. *** Acred. Qual. Assur., 1, 87, **1996.**
5. *** Acred. Qual. Assur., 1, 135, **1996.**
6. *** Acred. Qual. Assur., 1, 190, **1996.**
7. *** Acred. Qual. Assur., 2, 346, **1997.**
8. A. Toffler, The Third Wave, Bantam Books, N. Y. **1981**.
9. P. Kivalo, Standardization within Analytical Chemistry, Akademiai Kiado, Budapest, **1989**.
10. P. De Bievre, Acred. Qual. Assur, 1, 37, **1996**; 10a. G. Price, Acred. Qual. Assur., 1(2), 57, **1996**.
11. W. A. Shewart, Economic Control of Quality of Manufactured Products, Van Nostrand, New York, **1931**.
12. G. Wernimont, Ind. Eng. Chem. Anal., 18, 587, **1946**.
13. G. A. Uriano, C. C. Gravatt, CRC Crit. Rev. in Anal. Chem., 364, Oct. **1977**.
14. W. A. Shewart, Statistical Methods from the Viewpoint of Quality Control, Department of Agriculture, Washington DC, **1938**.
15. J. Mandel, Statistical Methods of Experimental Data, John Wiley & Sons, New York, **1964**.
16. W. J. Youden, Statistical Methods for Chemists, John Wiley & Sons, New York, **1964**.
17. G. A. Uriano, J. P. Cali, The role of refrence methods in the measurement process, Proc. Special ACS Bicentennial Symp. on Validation of the Measurement Process, De Voe, J. Ed., American Chemical Society, Washington, **1975**.
18. J. P. Cali, C. L. Stanley, Annu. Rev. Mater. Sci., 5, 329, **1975**.
19. R. D. Huntoon, Standard Refrence materials and Meaningful Measurements: An Overwiev, National Bureau of Standards, Special Publication No. 48, U. S. Government Printing Office, Washington, D.C., **1975**.
20. R. D. Huntoon, The measurment system of the United States, in proc. 1966 Standard Laboratory Conf., NBS Miscellaneous Publication, no. 291, **1967**.
21. R. D. Huntoon, Science, 158, 61, **1967**.
22. N. F. Dorsey, C. Eisenhart, Sci. Man., 77, 102, **1953**.
23. D. J. Hanson, J. Clin. Path., 61, 916, **1974**.
24. D. S. Young, Z. Klin. Chem. Biochem., 12, 229, **1974**.
25. J. P. Cali, W. P. Reed, The Role of National Bureau of Standards SRM's in Acurate Trace Analysis, Proc. Symp. on Accuracy in Trace Analysis. NBS Special Publication no 422, U. S. Government Printing Office, Washington D.C., **1975**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

26. L. J. Moore, L. A. Machlan, Anal. Chem., 44, 229, **1972**.
27. K. L. Churney, G. T. Armstrong, J. Res. Natl. Bur. Stand., 72A, 453, **1968**.
28. I. L. Barnes, E. L. Garner, N. J. Gramilch, L. J. Moore, T. J. Murphy, L. A. Machlan, W. R. Shield, Anal. Chem., 45, 880, **1973**.
29. J. P. Cali, Bull WHO, 48, 721, **1974**.
30. J. P. cali, Med. Instrum. (Baltimore), 8, 17, **1974**.
31. R. C. Gilbert, Am. J. Clin. Pathol., 63, 974, **1975**.
32. J. B. Clements, Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ., no 598, **1976**.
33. ***Fed. Regist., 40, 7042, **1975**.
34. S. J. Curmans, Ed., Directory of U. S. Standardization Activities, NBS Special Publication, no 417, U. S. Government Printing Office, Washington, D.C., **1975**.
35. ***Dicţionar de fizică, Editura Enciclopedică Română, Bucureşti, **1972**.
36. ***Sistemul Internaţional de Unităţi (SI), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, **1979**.
37. ***Monitorul Oficial al României, 43, 11-16, **1998**.
38. H. Gunzler, Accreditation of Quality Assurance in Analytical Chemistry, Springer, Berlin, **1996**, p. 241.
39. R. Walker, Accred. Qual. Assur., 2, 40, **1997**.
40. M. Packamy, Ed., Quality assurance and TQM for Analytical Laboratories, The Royal Society of Chemistry, Melbourne, **1995**, p. 165-174.
41. ***ISO/IEC Guide 25, **1996**, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories.
42. H. M. N. H. Irving, H. Fresier, T. S. West, Compendium of Analytical Nomenclature, Pergamon Press, Oxford, New York, **1978**.
43. W. Richter, Accred. Qual. Assur., 2, 354, **1997**.
44. *** Bureau International des Polds et Mesures (BIPM) Com. Cons. Quantite de Matiere, 1, **1995**.
45. T. J. Quinn, Metrologia, 34, 61, **1997**.
46. T. W. Vetter, K. W. Prat, G. C. Turk, C. M. Beck II, T. A. Butler, Analyst, 120, 2025, **1995**.
47. C. M. BeckII, Metrologia, 34, 19, **1997**.
48. G. Staats, Fres. J. Anal. Chem., 352, 413, **1995**.
49. A. Hennan, Fres. J. Anal. Chem.,350, 657, **1994**.
50. C. Liteanu, I. Râcă, Optimizarea proceselor analitice, Editura Academiei Române, Bucureçti, **1985**, p. 28-31.
51. L. Mutihac, V. David, Chemometrie, Editura Universităţii, Bucureşti, **1997**, p. 13.
52. K. Danzer, Segnificance of Statistics in Quality Assurance, in Accreditation and Quality Assurance in Analytical; Chemistry, H. Guntzler , Ed., Springer, Berlin, **1996**, p. 105.
53. K. Danzer, E. Than, I. Kuchler, Analytik-Systematischer Überblick. Akademischeverlagsgesellschaft Geest&Party: Leipzig /Wissen-schaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, **1986**.
54. K. Doerffel, K. Eckschlager, G. Henrion, Chemometrische Strategien in der Analytik, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, **1990**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

55. I. Sachs, Angewandte Statistik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 7. Aufl., **1992**.
56. ***International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, ISO/IEC/OIMI/BIPM, Geneva, **1984**.
57. *** Guide to the Expression of Uncertainity in Measurement, ISO/IEC/W3, Geneva, **1993**.
58. K. Doerffl, Systematische Fehler in der Analyse, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, **1990**.
59. U. Graf, H. J. Henning, K. Strange, P. Th. Wirlich, Formeln und Tabellen der angewandten mathematischen Statistik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1987**, 3 Aufl.
60. K. Danzer, Anal. Chem., 337, 794, **1990**.
61. G, Price, Acred. Qual. Assur., 1, 150, **1996**.
62. K. H. Koch, Quality Assurance in Analytical Chemistry, in "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, H. Gunzler (Ed.), Springer, Berlin, **1994**, p. 69-103.
63. S. S. Ehrmeyer, R. H. Laessig, Accrred. Qual. Assur., 1, 171, **1996**.
64. L. Huber Accred. Qual. Assur., 1, 24, **1996**.
65. W. Funk, V. Damman, G. Donnevert, Quality Assurance in Analytical Chemistry, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1995**.
66. M. Packanny, Quality Assurance and TQM for Analytical Laboratories, The Royal Society of Chemistry, London, **1995**.
67. EUROLAB Report No. 3/96, Quality Assurance According to EN 45001 and QECD GLP: A Guide to Simultaneous Implementation.
68. S. D. Jones, S. P. Blondell, A. M. A. Bodin, Accred. Qual. Assur., 2, 250, **1997**.
69. E. Hartmann, Fres. J. Anal. Chem., 342, 764, **1992**.
70. W. Wegscheider, Validation of Analytical Methods, in "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, H. Gunzler (Ed.), Springer, Berlin, **1994**, p. 235-258.
71. J. K. Taylor, Anal. Chem., 55, 500A, **1983**.
72. *** EURACHEM/WELAC Ghide 1, Accreditation of Chemical Laboratories, Laboratory of the Gouvernment Chemist, London, **1993**.
73. *** U.S. Pharmacopoeia USP XXI <1225> Validation of Compendial Methods, USP Comission.
74. *** Validation of Methods, Inspectorate for helath Protection, Food Inspection Service, Niederlande, september, **1992**.
75. ***AOAC Peer Verified Methods, Policies and Procedures, AOAC International, Arlington, **1993**.
76. O. Mestek, J. Pavlik, M. Suchanek, Accred. Qual. Assur., 2, 238, **1997**.
77. L. Huber, H. Wiederoder, Accred. Qual. Assur., 2, 360, **1997**.
78. Z. Dobkowski, Accred. Qual. Assur., 2, 381, **1997**.
79. L. Huber, Good Laboratory Practice, Hewlett Packard Company, Germany, **1993**.
80. L. Huber, Validation of computerized analytical instruments, Interfarm, Buffalo Grove IL, USA, Hewlett-Packard Part Number: 5959-3879, **1995**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

81. B. King, Problems associated with instrument validation, Olanda, **1995**.
82. Z. Dobkowski, Validation of comuterized instruments for accreditated chemical laboratorie, Germania, **1996**.
83. L. Huber, H. Wiederoder, Accred. Qual. Assur., 3,2, **1998**.
84. *** OECD, The application oif the principles of GLP to computerized systems (serie of principles of good laboratory practice and compilance monitoring, GLP consensus document no. 10, environment monograph no. 10), Paris, **1992**.
85. ***Regulation for Manufactorign Control and Quality Control of Drugs (GMP of Japan), Ministry of helath and Welfare, Japonia, **1997**.
86. S. Sens, S. Ohatake, H. Kohns, Accred. Qual. Assur., 2, 140, **1997**.
87. Ph. Quevauviller, B. Griepnik, Reference Materials for Quality Assurance, in "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, H. Gunzler (Ed.), Springer, Berlin, **1994**, p.195-208.
88. J. K. Taylor, Handbook for SRM-Users (NMS Special Publ.) No. 260-100, **1993**, p. 100, 2 nd edition.
89. B. Griepnik, M. Stoeppler, Quality assurance and validation of results, in "Hazardous Metals in the Environment", M. Stoeppler (Ed.), Elsevier, **1992**, p. 517-534.
90. S. R. Heller, Trends in Anal. Chem., 16(8), 425, **1997**.
91. V. Iyengar, W. Wolf, Fres. J. Anal. Chem., 360, 282,, **1998**.
92. M. Packamy (Ed.), Quality Assurance and TQM for Analytical Laboratories, The Royal Society of Chemistry, London, **1995**, p. 82.
93. S. Caroli, A. Alimanti, E. Coni, F. Petrucci, D. Senofante, Crit. Rev. Anal. Chem., 24, 363, **1994**.
94. Ph. Quevauviller, W. Cofino, L. Cortez, Trends in Anal. Chem., 17, 241, **1998**.
95. I. Roelands, E. S. Gladnej, Fres. J. Anal. Chem., 360, 327, **1998**.
96. E. J. Newman, Anal. Proc., 32, 275, **1995**.
97. ***BS EN ISO 9000, Quality Systems Model for Quality Assurance in Production, Instalation and Serving. British Standards Institutions, London, **1994**.
98. ***Medicines Control Agency, Rules and Guidances for Pharmaceutical Manufactures, HM Stationary Office, London **1993**.
99. ***Department of Helath, Good Laboratory Practice, The United Kingdom Compilance Programme, HM Stationary Office, London, **1989**.
100. *** NAMAS Executive, NAMAS Accreditation Standard. Standard General Criteria of Competence for Calibration and Testing Laboratories (Document M 10). National Physical laboratory, Tddington, **1989**.
101. *** NAMAS Executive, supplement to NAMAS Accreditation Standard Measurement and Calibration Systems (Document M 10 Supplements), national Physical Laboratory, Teddington, **1993**.
102. O. Schmidt, Pharm. Technol. Europe, 9, 40, **1997**.
103. O. Schmidt, Pharm. Technol. Europe, 9, 36, **1997**
104. K. Byrialsen, J. Kristiansen, M. Kristiansen, Analyst, 123, 7, **1998**.
105. A. C. Mehta, Analyst, 122, 83R, **1997**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

106. H. Gunzler, Accreditation of Quality Assurance in Analytical Chemistry, Springer, Berlin, **1996**, p. 15-68, 241-246.
107. W. P. Reed, Anal. Chem., 64, 256, **1992**.
108. A. Steinhorst, Accred. Qual. Assur., 1, 111, **1996**.
109. Ghidul ISO/ IEC 25 "General requirements for the competence of calibration and testing laboratories", Ed. 4, Geneva, **1996**.
110. EN 45012, General criteria for certification bodies operating quality system certification, **1989**.
111. CEN/CENELEC, General criteria for the operating testing laboratorie, 1989.
112. V. Bhatt, "Process imporvement and GLP compliance in pharmaceutical industry: partners not adversaries", Pharm. Technol. Europe, 5, **1996**.
113. R. J. Mesley, W. D. Pocklington, R. F. Wolker, Analyst, 116, **1991**.
114. Guide to Good Laboratory Practice for medicinal Products, The GLP Directives 91/356/EEC and 91/341/EEC, European Comission, **1991**.
115. A. Lamberty, Accred. Qual. Assur., 1, 71, **1996**.
116. P. De Bievre, Accred. Qual. Assur., 1, 3, **1996**.
117. ***, Accred. Qual. Assur., 3, 27, **1998**.
118. ***ISO 14001, Environmental Systems-Specification with Guidance for Use, 1996.
119. H. P. Ischi, P. H. Radvila, Accred. Qual. Assur., 2, 36, **1997**.
120. B. Steffen, M. Wlaka, Accred. Qual. Assur., 1, 177, **1996**.
121. E. Ramona Trovata, J. Mourrain, J. L. Slayton, "The Accreditation of Enviranmental Laboratories in the United States, in "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, H. Gunzler (Ed.), Springer, Berlin, 1996, p.247-260.
122. R. Stevenson, Laboratory Accreditation: It IS Work the Price. American Environmental Laboratory, **1993**, p. 6-8.
123. G. Johnson, D. W. Wolfe, "Quality Assurance requirements for environmental programs", Environmental Testinf and Analysis, p. 49-93, **1994**.
124. P. Harris, "Accreditation, GLP Heads Agenda for Analytical Laboratories. Environment Today, 9(3), 3-28, **1992**.
125. ***American Council of Independent Laboratories (1995), "Accreditation of Environmental Testing Laboratories. An Independent Perspective", p. 1-25.
126. E. Hess, "Laboratory Accreditation-an Independent Laboratory Perspective" ASTM Standard News, p. 31-34, **1986**.
127. T. Ohtsubo, Accred. Qual. Assur., 2, 111, **1997**.
128. ***ISO/IEC Guide 62 (1996), General requirements for bodies operating assessment and certification/registration of quality system, Clause 1.1 Scope.
129. ***ISO/IEC Guide 65 (1996), General requirements for bodies operating product certification system, Clause 1.1 Scope.
130. ***ISO/IEC Guides, for exemple, ISO/IEC, Guide 25, 58, 61, 62 si 65.
131. ***ISO/IEC Guide 62 (**1996**), General requirements for bodies operating assessment and certification/registration of quality system, Clause 2.1.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

132. ***Ordonanța Guvernului României privind acreditarea şi infrastructura pentru evaluarea conformității, Monitorul Oficial al României, Partea a I-a, nr. 43/30.01.**1998**, p. 6-10.
133. B. Nijhenius, in Reviews on Analytical Chemistry, Euroanalysis IX, F. Palmissano, L. Sabbatini, P. G. Zambonin (Ed.), Societa Chimica Italiana, Torino, **1997**, p.233.
134. B. Nijhenius, Annali di Chimica Italiana, 87, 233, **1997**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anexa

AACC (American Association of Cereal Chemists)=Asociația Americană a Chimiștilor Cerealiști

AALA (American Association for Laboratory Accreditation)= Asociația Americană pentru Acreditarea Laboratoarelor

AAPS (American Association of Pharmaceutical Scientists)= Asociația Americană a Oamenilor de Știință Farmaciști

ACS (American Chemical Society)=Societatea Americană de Chimie

ADS (Analytical Data System)=Sistemul de date analitice

AGAL (Australian Guverment Analytical Laboratory) = Laboratorul Analitic Guvernamental Australian

AIA (Analytical Instrument Association) = Asociația pentru Instrumente Analitice

AMC (Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry)=Comitetul de Metode Analitice al Societății Regale de Chimie a Marii Britanii

ANSI (American National Standards Institute)= Institutul Național American de Standarde

AOAC (Association of Official Analytical Chemists)=Asociația Chimiștilor Analiști Oficiali

AOCS (American Oil Chemist' Society) = Societatea Americană a chimiștilor pentru uleiuri

ARSO (African Regional Standards organization) = Organizația regională Africană de Standarde

AQC (Analytical Quality Control) = Controlul analitic al calității

AQACO (Analytical Quality Assurance Committee) = Comitetul de asigurare analitică a calității

ASBC (American Society of Brewing Chemists) = Societatea Americană a Chimiștilor Berari

ASMO (Arab Organization for Standardization and Metrology) = Organizația Arabă pentru Standardizare și Metrologie

ASQC (American Chemical Society for Quality Control)=Societatea Americană pentru Controlul Calității

ASTM (American Society for Testing and Materials) = Societatea Americană pentru Testare și Materiale

ATF (Committee for Technical Aspects) = Comitetul pentru aspecte tehnice

AU (Absorption Units) = Unități de absorbanță

BIPM (International Bureau of Weights and Measures)=Biroul Internațional de Măsuri și Greutăți

BISFA (International Bureau for the Standardization of Manmade Fibres) = Biroul Internațional pentru Standardizarea Fibrelor Fabricate de Om

BSI (British Standards Institution) = Instituția Britanică de Standarde

CAAC (Computer-assisted analytical chemistry) = Chimia analitică asistată de calculator

CAC (Codex Alimentarus comission) = Comisia "Codex Alimentarus"

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAD (Computer aided design) = Design ajutat de calculator
CAS (Chemical Abstract Service) = Serviciul Chemical Abstract
CAP (College of American Pathologists) = Colegiul Patologilor Americani
CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matiere) = Comitetul Consultativ pentru Cantitatea de Materie
CCPR (Comité Consultatif de Photometrie et Radiometrie) = Comitetul consultativ pentru Fotometrie şi Radiometrie
CCT (Comité Consultatif de Thermometrie) = Comitetul Consultativ de Termometrie
CCDM (Comité Consultatif poul la Definition du Metre) = Comitetul Consultativ pentru Definiţia Metrului
CCDS (Comité Consultatif pour la Definition de la Seconde) = Comitetul Consultativ pentru Definiţia Secundei
CCEMRI (Comité Consultatif pour les Etalons de Mesure des Rayonnements Ionisants) = Comitetul Consultativ pentru Etaloane de Măsură a Radiaţiilor Ionizante
CCM (Comité Consultatif pour la Masse et les Grandeurs Aperentées) = Comitetul Consultativ pentru Masă şi Mărimi Aparente
CCU (Comité Consultatif des Unités) = Comitetul Consultativ de Unităţi
CEEM (Center for Energy and Environmental Management) = Centrul pentru Managementul Energiei şi Mediului
CEN (European Committee for Standardization) = Comitetul European pentru Standardizare
CENELCOM (Electrotechnical Standardization Organization of the EEC Countries) = Organizaţia Electrotehnică de Standardizare a Ţărilor Comunităţii Economice Europene
CENELEC (European Committee for Electrotechnical Standardization) Comitetul European pentru Standardizare Electrotehnică
C-GMP (Current good manufacturing practice) = Buna practică de fabricaţie curentă
CGPM (General conference of Weights and Measures) = Conferinţa generală de Măsuri şi Greutăţi
CITAC (Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry) Cooperarea pentru Trasabilitatea Internaţională în Chimia Analitică
CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited) = Consiliul Colaborativ Internaţional cu Răpundere Limitată pentru Pesticide
CIPM (International Committee of Weights and Measures) = Comitetul Internaţional pentru Măsuri şi Greutăţi
CITI (Chemicals Inspection and Testing Institute) = Institutul de Inspecţie şi Testare Chimică
CLIA (Clinical Laboratory Improvement Amendments) = Amendamente pentru Îmbunătăţirea Laboratorului Clinic
CMEA (Council for Mutual Economic Assistance) = Consiliul pentru Asistenţă Economică Mutuală
CMCO (Chemical Metrology Committee) = Comitetul de Metrologie Chimică
COMAR (The International Database for Certified Reference Materials) Baza internaţională de date pentru materiale de referinţă certificate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

COBAC (Computer-based analytical chemistry) = Chimia analitică bazată pe computer

COMECON (Council for Mutual Economic Assistance) = Consiliul pentru Asistență Economică Mutuală

COPANT (Pan-American Standards Comission) = Comisia Pan-Americană de Standarde

CRM (Certified reference material) = material de referință certificat

CV (Coefficient of variation) = coeficient de variație

DACH (Deutsches Akreditierungsstelle Chemie GmbH) -= Centrul German de Acreditare Chimie GmbH

DAR (German Accreditation Council) = Consiliul German de Acreditare

DIN (Deutsches Institut für Normung) = Institutul German pentru Standardizare

DIS (Draft International Standard) = Proiectde standard internațional

DKD (German Clibration Services) = Serviciul German de Calibrare

DP (Draft proposal) = Propunere de proiect

DQ (Design Qualification) = Calificarea proiectării

EAC (European Accreditation of Certification) = Acreditarea Europeană a Certificării

EAL (European Co-operation for Accreditation of Laboratories) = Cooprerarea Europeană pentru Acreditarea Laboratoarelor

EBC (European Brewery Convention) = Convenția Europeană a Berii

ECE (Economic Comission for Europa) = Comisia Economică pentru Europa

ECLM (European Confederation of Laboratory Medicine) = Confederația Europeană a Laboratoarelor de Medicină

EEC (European Economic Comunity) = Comunitatea Economică Europeană

EFTA (European Free Trade Association) = Asociația Europeană a Liberului Schimb

EOTC (European Organization for Testing and Certification) = Organizația Europeană pentru Testare şi Certificare

EPA (Environmental Protection Agency of United States of America) = Agenția de Protecție a Mediului a Statelor Unite

ERS (External reference specifications) = Specificații externe de referință

EQA (External Quality Assurance) = Asigurarea calității externe

EQS (European Committee for Quality System Assesment and Certification) = Comitetul European pentru Sistemul Asigurării şi Certificării Calității

EOTC (European Organization of Testing and Certification) = Organizația Europeană pentru Testare şi Certificare

EURACHEM (Co-operation for Analytical Chemistry in Europe) = Cooperarea pentru Chimie Analitică în Europa

EUROLAB (Organization for Testing in Europe) = Organizația pentru Testare în Europa

EUROMET (European Collaboration in Metrology) = Colaborarea Europeană în Metrologie

FAO (Food and Agricultural Organization of the United States) = Organizația pentru Alimentație şi Agricultură a Statelor Unite

FAPAS (Food Analysis Performance Assesment Scheme) = Schema de asigurare a performanței analizei alimentelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

FCS (Flexible Calibration Scheme) = Schemă de calibrare flexibilă
FDA (Food and Drug Administration of the United States) = Administrația Medicamentelor și Alimentelor în Statele Unite
FECS (Federation of European Chemical Societies) = Federația Societăților Europene de Chimie
GALP (Good automated laboratory practics) = Buna practică în laboratorul automat
GATT (General Agreement on Trade and Tariffs) = Acordul General de Comerț și Tarife
GLP (Good laboratory practics) = Buna practică de laborator
GLPM (Good laboratory practics manual) = Manualul de bună practică în laborator
GMP (Good manufacturing practics) = Buna practică de fabricație
IARC (International Agency for Research on Cancer) = Agenția Internațională de Cercetare a Cancerului
ICAITI (Central American Institute for Industrial Research and Technology) = Institul Central American pentru Cercetare Industrială și Tehnologie
ICC (International Association for Cereal Science) = Asociația Internațională pentru Știința Cerealelor
ICUMSA (International Comission for Uniform Methods of Sugar Analysis) = Comisia internațională pentru Metode Uniforme ale Analizei Zahărului
IDF (International Dairy Federation) = Federația Internațională pentru Lactate
IDMS (Isotop Dilution Mass Spectrometry) = Spectrometria de masă cu diluție izotopică
IEC (International Electrotechnical Comission) = Comisia Internațională pentru Electrotehnică
IFCC (International Federation of Clinical Chemistry) = Federația Internațională a Chimiei Clinice
IFJU (International Federation of Fruit Juice Producers) = Federația Internațională a Producătorilor Sucurilor de Fructe
ILAC (International Laboratory Accreditation Conference) = Conferința Internațională de acreditare a Laboratoarelor
ILO (International Labour Organization) = Organizația Internațională a Muncii
IMEP (International Measurement Evaluation Programme) = Programul Internațional de Evaluare a Măsurării
INSTA (Inter-Nordic Standardization) = Standardizarea Inter-nordică
IOCC (International Office of Cocoa and Chocolate) = Oficiul Internațional pentru Cacao și Ciocolată
IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) = Institutul pentru Materiale de Referință și Măsurări al Comisiei Comunității Europene
IQ (Instalation Qualification) = Calificarea instalării
IQC (Internal Quality Control) = Controlul intern al calității
ISA (International Federation of National Standardizing Association) = Federația Internațională a Asociațiilor Naționale de Standardizare
ISA (International Silk Association) = Asociația Internațională a Mătăsii
ISCMA (International Sugar Confectionery Manufacturers Association) = Asociația Internațională a Fabricilor Producătoare de Zahăr

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISONET (ISO Information Network) = Rețeaua de Informare ISO

ISO (*International Organization for Standardization*) = Organizația Internațională pentru Standardizare

ITQS (*Information Technology Quality System*) = Sistemul Calității Tehnologiei Informației

IULTCS (*International Union of Leather Technologists and Chemist Societis*) = Uniunea Internațională a Tehnologilor Pielăriei și a Societăților Chimiștilor

IUPAAC (International Union of Pure and Applied Analytical Chemistry) = Uniuniea Internațională de Chimie Analitică Pură și Aplicată

IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) = Uniuniea Internațională de Chimie Pură și Aplicată

IVO (International Vine and Wine Officers) = Oficiul Internațional al Viei și Vinului

IWTO (International Wool Textile Organization) = Organizația Internațională a Textilelor din Lână

JCAHO (Joint Comission on Accreditation of Helath Care Organization) = Comisia reunită a Organizației pentru Protecția Sănătății

LIMS (Laboratory Information Managemt System) = Sistemul de Management al Informării Laboratoarelor

LOQ (Limit of quantification) = Limită de cuantificare

LGC (Laboratory of the Government Chemist) = Laboratorul Chimistului Guvernamental

NAA (Neutron Activation Analysis) = Analiza prin activare cu neutroni

NAMAS (United Kingdom National Measurement Accreditation Service) = Serviciul Național de Acreditare a Măsurărilor al Marii Britanii

NARL (National Analytical Reference Laboratory) = Laborator analitic național de referință

NATA (National Association of Testing Authorities) = Asociația națională a autorităților de Testare din Australia

NBS (National Bureau of Standards) = Biroul Național de Standarde al Statelor Unite

NIST (United States National Institute of Standards and Technology) Institutul Național de Standarde și Tehnologie al Statelor Unite

NIBSC (National Institute for Biological Standards and Control) = Institutul Național pentru Standarde și Control Biologice

NIMC (National Institute of Materials and Chemical Research) = Institutul Național al Materialelor și Cercetării Chimice din Japonia

NITE (National Institute of Technology and Evaluation) = Institutul Național de Tehnologie și Evaluare din Japonia

NMKL (Nordic Committee on Food Analysis) = Comitetul Nordic pentru Analiza Alimentelor

NWI (New work item) = Item nou în lucru

NNI (Nederlands Normalistic Institut) = Institutul Olandez de Standardizare

NPL (National Physical Laboratory) = Laboratorul Național de Fizică din Anglia

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) = Organizația pentru Cooperare Economică și Dezvoltare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

OIML (International Organization of Legal Metrology) = Organizaţia Internaţională de Metrologie Legale

OSHA (Ocupational Safety and Health Administration) = Administraţia pentru Sănătate şi Siguranţă Profesională

PASG (Pharmaceutical Analytical Sciences Group) = Grupul oamenilor de ştiinţă din analiza farmaceutică

PMA (United States Pharmaceutical Manufacturers Association) = Asociaţia fabricanţilor de produse farmaceutice din Statele Unite

PT (Proficiency Testing) = Testarea competenţei

QA (Quality assurance) = Asigurarea calităţii

QAU (Quality assurance unit) = Unitatea asigurării calităţii

QC (Quality control) = Controlul calităţii

QM (Managementul Calităţii) - Managementul calităţii

QS (Quality System) = Sistemul calităţii

R&D (Research and development) = Cercetare şi dezvoltare

RM (Reference material) = Material de referinţă

RMCO (Reference Materials Committee) = Comitetul Materialelor de Referinţă

RNAA (Radiochemical Neutron Activation Analysis) = Analiza prin activare cu neutroni radiochimici

ROI (Return on investment) = Câştigul din investiţii

RSD (Relative standard deviation) = Deviaţia relativă standard

RSC (Royal Society of Chemistry) = Societatea Regală de Chimie

RT (Retention time) = Timp de retenţie

RILEM (International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) = Uniunea Internaţională a Laboratoarelor de Testare şi Cercetare pentru Materiale şi Structuri

SBTB (Chinese State Bureau of Technical Supervision) = Biroul de Stat pentru Supervizare Tehnică Chinez

SI (International System Units) = Sistemul Internaţional de Unităţi

SOP (Standard operation procedure) = Procedură de operare standard

STARS (Software Tracking and Response System) = Urmărirea Software-ului şi istemul de Răspuns

TBT (Agreement on Technical Barriers to Trade) = Acordul asupra barierelor tehnice în comerţ

TQM (Total Quality Management) = Managementul calităţii totale

TSCA (Toxic Substance Control Act) = Actul de Control al Substanţelor Toxice

UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cutural Organization) = Organizaţia Naţiunilor Unite pentru Educaţie, Ştiinţă şi Cultură

UPW (ultr-pure water) = apă ultra pură

USP (United Staes Pharmacopeia) = Farmacopeea Statelor Unite

USGS (US Geological Survey) = Prospecţiunea geologică a Statelor Unite

VAM (Valid Analytical Measurement) =Măsurare Analitică Validată

WECC (Western Europe Calibration Co-operation) = Cooperarea în calibrarea Vest-Europeană

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

WELAC (Western Europe Laboratory Accreditation Co-operation)= Cooperarea în Acreditarea Laboratoarelor Vest-Europene

WELMEC (Western Europe Legal Metrology Cooperation) = Cooperarea în Metrologia Legală Vest-Europeană

WHO (Worl Health Organization) = Organizația Mondială a Sănătății

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN: 973 – 575 – 287 – 5

Lei 32500

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro